

STABILISIERUNG UND KOORDINATIONS-
METRIE DES σ^5 PHOSPHORS ALS BRÜCKENKOPF
DES BICYCLO(3.3.0)OCTANGERÜSTS

Josef Helmut Weinmaier

1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554610_0049

Stabilisierung und Koordinationsgeometrie
des ^{65}P Phosphors
als Brückenkopf des Bicyclo[3.3.0]octangerüsts

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Josef Helmut Weinmaier
aus
Mühldorf

1978



Berichterstatter: 1. Prof.Dr. Alfred Schmidpeter
 2. Prof.Dr. Heinrich Nöth

Tag der mündlichen Prüfung : 23.2.1978

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden von Oktober 1973 bis Januar 1977 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Alfred Schmidpeter

durchgeführt, dem an dieser Stelle für seine Anregungen und seine wohlwollende Unterstützung recht herzlich gedankt sei.

Mein Dank gilt auch allen Arbeitskreismitgliedern von einst und jetzt für ihren Rat und ihre Hilfsbereitschaft. Für ihre zeitweilige Mitarbeit an den mir gestellten Aufgaben möchte ich Frl. Martina Junius, Herrn Dietrich Brocks und Herrn Elmar Glaser danken. Dank gebührt ferner Frau G. Ziegler für die Messung zahlreicher ^1H -NMR-Spektren, Frau L. Moser und Herrn K. Schönauer für Verbrennungsanalysen, sowie Herrn Ochs und Herrn Lenke für die Anfertigung von Glasgeräten.

Inhaltsübersicht

	Seite
A	
Einleitung und Problemstellung	1
1	
Pentakoordination: aktueller Stand, Definition, Stabilisierung	1
2	
'Fünfringeffekt' beim Phosphor und seinen Nachbarn .	3
3	
Bicyclophosphorane	11
B	
Synthese von Bicyclophosphoranen	13
1	
Arbeitshypothese	13
2	
Umsetzungen von Benzil-mono-o-hydroxyanil	15
2.1	
mit acyclischen Chlorphosphinen	15
2.2	
mit Sechs- bzw. Fünfringchlorphosphinen	22
2.3	
mit Vierringchlorphosphinen	29
3	
Umsetzungen mit Diacetyl-mono-acylhydrazonen	34
4	
Umsetzungen mit 2-Benzoyl-azophenolen	37
5	
Umsetzungen mit Benzil-mono-(2-pyridyl)hydrazon ..	39
6	
Umsetzungen mit 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol und 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol	43
7	
Umsetzung mit 1-Benzoyl-5-phenyl-3-phenyl- formazan	46
8	
Umsetzungen mit Salicylidenketonen	47
9	
Umsetzungen von Zimtaldehyd-o-hydroxyanilen	53
9.1	
mit Phosphinig- bzw. Phosphorigsäurechloriden	53
9.2	
mit Phosphorigsäure-bisamidchloriden	57
10	
Umsetzungen mit p-Nitro-benzaldehyd-o-hydroxyanil.	60
10.1	
Addition von Acetylenen an o-(Methylenamino)phe- nylphosphit	61
10.2	
Addition von Olefinen an o-(Methylenamino)phenyl- phosphit	63
10.3	
Addition von Azoverbindungen an o-(Methylen- amino)phenylphosphit	65
11	
Addition von ω -Hydroxy-heterodienen an ein 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphosphol	67

C	Reaktionen	73
1	Hydrolyse	73
2	Substitutionsreaktionen	75
3	Additionsreaktionen	78
4	Stabilitätsvergleich zwischen mono-, spiro- und bicyclischen Phosphoranen	82
D	Die ^{31}P -Verschiebung beim pentakoordinierten Phosphor	85
1	Verschiebungsbereich	85
2	Der MeO/PhO -Austausch	86
3	Der $(\text{AlkO})_2/\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}$ -Austausch	86
4	Der Me/Ph -Austausch	87
5	Der $\text{Me}_2/(\text{Me}_2\text{N})_2$ - bzw. $\text{Ph}_2/(\text{Me}_2\text{N})_2$ -Austausch	88
6	Der $(\text{Me}_2\text{N})_2/\text{MeNCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}$ -Austausch	88
E	Oxidative Cycloadditionen am $\text{P}(\text{III})$	92
1	Die $[4+1]$ -Cycloaddition	93
2	Die $[2+2+1]$ -Addition	95
F	Phosphorane mit kondensiertem Ringgerüst	100
G	Die Struktur beim pentakoordinierten Phosphor	107
1	Allgemeine Aspekte	107
1.1	Apicophilie und Polaritätsregel	108
1.2	Ringanordnung in TBP und QP	110
2	'Fünfringeffekt'	113
3	Struktur der Bicyclo[3.3.0]octanphosphorane	115
3.1	Struktur des 1.2.4.4-Tetraphenyl[1.3.2 λ^5]oxazaphospholo[2.3- <u>b</u>][1.3.2 λ^5]benzooxazaphosphols	116
3.2	Struktur des 1.2-Diphenyl-4.5-dihydrospiro[[1.3.2 λ^5]oxazaphospholo[2.3- <u>b</u>][1.3.2 λ^5]benzooxazaphosphol-4.2-[1.3.2 λ^5]dioxaphosphols	120

3.3	Struktur des 2.1.3-Trimethyl-3-phenyl-1.3.4.5 tetrahydrospiro[[1.2 λ^5]azaphospholo[2.1- <u>b</u>] [1.3.2 λ^5]benzooxazaphosphol-4(1H),2-[1.3.2 λ^5] diazaphosphols	120
3.4	Allgemeiner Strukturüberblick	125
H	Experimenteller Teil	137
	Analysen und Spektren, Lösungsmittel	137
	Ausgangsverbindungen	137
	Versuche 1-131	140
	³¹ P-Wertetabellen	169
I	Zusammenfassung	174
J	Literaturverzeichnis	186

Verwendete Abkürzungen

Me	=	Methyl	s	=	Singulett
Et	=	Äthyl	d	=	Dublett
i-Pr	=	Propyl	t	=	Triplett
t-Bu	=	tert. Butyl	q	=	Quartett
Ph	=	Phenyl	qi	=	Quintett
			dd	=	Doppeldublett
LM	=	Lösungsmittel	dt	=	Doppeltriplett
HT	=	Hochtemperatur	dq	=	Doppelquartett
TT	=	Tieftemperatur	ddd	=	Doppeldoppeldublett
TBP	=	Trigonale Bipyramide	m	=	Multiplett
QP	=	Quadratische Pyramide			
BPR	=	Berry-Pseudo- Rotation	ax	=	axial
			äq	=	äquatorial

A Einleitung und Problemstellung

A 1 Pentakoordination in Molekülen

Verglichen mit den Koordinationszahlen 4 und 6 ist die Koordinationszahl 5 bei molekularen Strukturen relativ selten. Ohne freilich dieses Verhältnis wesentlich verändern zu können, ist seit etwa 10 bis 15 Jahren ein deutlicher Aufschwung der Pentakoordination festzustellen. Dies gilt sowohl für die Zahl der Beispiele, zum überwiegenden Teil Phosphorane, als auch für die Verteilung dieser Beispiele auf das Periodensystem. So kennt man heute von nahezu allen Übergangsmetallen Komplexe mit fünffach umgebenem Zentralatom [1]. Im Bereich der Hauptgruppen, so der gegenwärtige Stand, ist bei etwa der Hälfte der Elemente Pentakoordination anzutreffen [1,2].

Definition der Pentakoordination

In der vorliegenden Arbeit wird der Begriff Pentakoordination so verwendet, daß zunächst Moleküle oder Molekülionen gemeint sind, deren Zentralatom fünf gleiche oder ungleiche Substituenten trägt, wie SiF_5^- , PF_5 und $\text{Sb}(\text{OR})_5$ bzw. SOF_4 und XeO_3F_2 . Da aber in kovalenten Systemen auch ein freies Elektronenpaar in der Regel eine Koordinationsstelle besetzt und damit die Koordinationsgeometrie wie ein Substituent mitbestimmt, müssen im erweiterten Sinne alle Zentren mit zehn Valenzelektronen zur Pentakoordination gerechnet werden. Bei SF_4 , ClF_3 und XeF_2

spricht man dementsprechend von Ψ -Pentakoordination. Andererseits scheiden Systeme wie SbCl_5^{2-} und JF_5 nach dieser Definition trotz ihrer fünf Liganden aus. Aufgrund ihrer zwölf Valenzelektronen gelten sie als Ψ -hexakoordiniert [3].

Stabilisierung der Pentakoordination durch elektronegative Substituenten

Zumindest für den Bereich der Hauptgruppenelemente bedeutet die Pentakoordination eine relativ hohe Koordination, wenn man berücksichtigt, daß von nur wenigen Ausnahmen in den höheren Perioden abgesehen die Hexakoordination die Maximalkoordinatation darstellt. Jede hohe Koordination bedingt zunächst eine hohe Elektronendichte am jeweiligen Zentralatom. Für die Stabilität des Moleküls ist es vielfach entscheidend, ob und in welchem Umfang diese hohe Elektronendichte herabgesetzt werden kann. Am einfachsten gelingt dies durch elektronegative Substituenten, wie an der Pentakoordination der Hauptgruppenelemente leicht aufgezeigt werden kann⁺. So bildet Fluor mit Elementen der 3. Periode die stabilen Verbindungen SiF_5^- , PF_5 , SF_4 und ClF_3 . Von den entsprechenden Chloriden kennt man nur PCl_5 und das instabile SCl_4 , von den Bromiden lediglich PBr_5 . Analoge Jodide sind nicht mehr existenzfähig.

Die Stabilität einer hohen Koordination und damit auch der Pentakoordination nimmt innerhalb einer Gruppe des Periodensystems

⁺ Nebengruppenelemente verfügen infolge Metall-Ligand-Rückbindung über eine zusätzliche Stabilisierungsmöglichkeit.

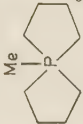
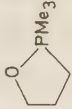
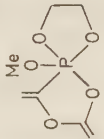
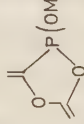
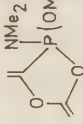
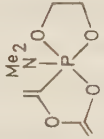
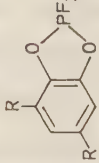
von oben nach unten hin zu. Dies zeigt u.a. die steigende thermische Belastbarkeit der Pentaalkoxyverbindungen von Phosphor, Arsen und Antimon [4,5,6], sowie ein Vergleich der thermodynamischen Stabilität von SbCl_4 , SeCl_4 und TeCl_4 [7]. Darüberhinaus bilden Elemente der höheren Perioden zahlreiche Verbindungen, wie sie mit derselben Ligandenkombination von ihren leichteren Gruppenhomologen her nicht bekannt und auch wohl nicht existenzfähig sind. Solche Verbindungen sind u.a. $\text{Me}_3\text{SnCl}\cdot\text{Py}$, Me_2SnCl_3 , Me_5Sb , Me_3SbJ_2 , PhJCl_2 und XeF_2 .

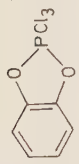
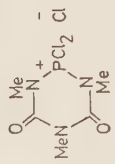
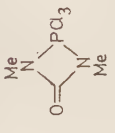
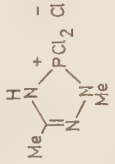
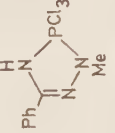
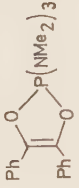
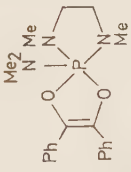
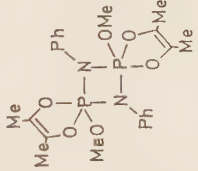
A 2 'Fünfringeffekt' beim Phosphor und seinen Nachbarn

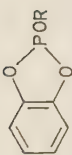
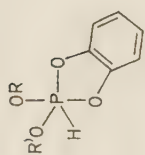
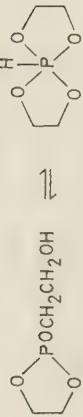
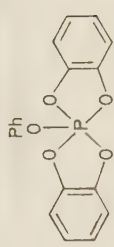
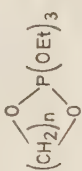
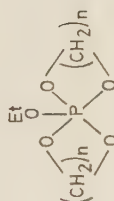
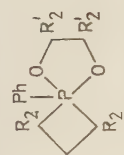
Eine weitere und für die vorliegende Arbeit besonders wichtige Begünstigung der hohen Koordination eines Zentrums erwächst aus seinem Einbau in einen oder mehrere kleine Ringe. Ein Effekt dieser Art ist bei Komplexen als Chelateffekt geläufig. Er stellt, wie durch Gleichgewichtsmessungen leicht nachgewiesen werden kann, im wesentlichen einen Entropieeffekt dar.

Beim Phosphor und seinen Nachbarn kann die Begünstigung der Pentakoordination besonders an vielen Fünfringverbindungen aufgezeigt werden. In der folgenden Zusammenstellung geschieht dies anhand eines Stabilitätsvergleichs zwischen gleichsubstituierten acyclischen, mono- und spirocyclischen Phosphoranen.

Tabelle 1:

Acyclisch	Monocyclisch	Spirocyclisch
PR_5 für R = Alkyl bislang nicht darstellbar	 KATZ, 1973, [8]	 SCHMIDBAUR, 1977, [222]
$Me_4POMe \xrightarrow[2 \text{ Std.}]{140^\circ} Me_3PO + C_2H_6$ SCHMIDBAUR, 1973, [9]	$200^\circ \nrightarrow$ mehrere Std.	
	 vollständige Zersetzung in 3-5 Tagen bei 60°	 geringe Zersetzung in 6 Tagen bei 60°
	 BENTRUDE, 1972, [11]	 BENTRUDE, 1972, [11]
	 Zersetzung beim Erwärmen auf 60°	 Kp. 78-80° bei 0.1 Torr
	 BENTRUDE, 1972, [11]	 BENTRUDE, 1972, [11]
$2 (PhO)_2PF_3 \rightleftharpoons (PhO)_4P^+ PF_6^-$ KOLDITZ, 1967, [12]	 R = t-Bu kein Gleichgewicht	

Zersetzung bei leichtem Erwärmen $(\text{PhO})_2\text{PCl}_3$ ANSCHÜTZ, 1889, [14]		Kp. 132-133° bei 13 Torr RAMIREZ, 1968 [15]	
$(\text{Me}_2\text{N})_2^+\text{PCl}_2^- \text{Cl}^-$ SCHMIDPETER, 1970, [16]		LATSCHA, 1966, [18] ULRICH, 1964, [19]	
$(\text{Me}_2\text{N})_2^+\text{PBr}_2^- \text{Br}^-$ NÖTH, 1961, [17]		SCHMIDPETER, 1976, [20]	
$(\text{RO})_2\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ unbekannt	$\text{Ph} \text{---} \text{O} \text{---} \text{P}^+(\text{NMe}_2)_3 \text{---} \text{O}^- \text{---} \text{Ph}$ von der Polarität des Lösungsmittels abhängig	RAMIREZ, 1967, [21]	 kein Gleichgewicht
		RAMIREZ, 1968, [22]	
	$(\text{MeO})_3\text{P}=\text{NPh}$ $\rightleftharpoons$ $(\text{MeO})_3\text{P}=\text{N}^+\text{Ph}^-$ KABACHNIK, 1966, [23]	RAMIREZ, 1968, [22]	 dimer ZEISS, 1976, [24]

$\text{P}(\text{OR})_3 \xrightleftharpoons[\text{ROH}]{\text{R}'\text{OH}}$	$\text{P}(\text{OR})_2\text{OR}'$		$\text{R}'\text{OH} \longrightarrow$		$\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons$ 	WOLF, 1970, [27]
Umesterung						
$\text{P}(\text{OPh})_5$	$\xrightleftharpoons[2 \text{ PhOH}]{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}$		$\xrightleftharpoons[2 \text{ PhOH}]{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}$			PUDOVIK, 1975, [26]
$\text{P}(\text{OEt})_5$	$\xrightleftharpoons[2 \text{ EtOH}]{\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}}$		$\xrightleftharpoons[2 \text{ EtOH}]{\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}}$			RAMIREZ, 1968, [28]
$\text{Me}_2\text{P}(\text{OEt})_2\text{Ph} \rightleftharpoons \text{Me}_2\text{POEtPh} \xrightarrow{+} \text{Me}_2\text{P}^+\text{OEtPh} \text{ OEt}^-$	Gleichgewicht von Temperatur und Lösungsmittel abhängig				$\text{R} = \text{Me}$ $\text{R}' = \text{CF}_3$	DENNEY, 1964, [4]
$n = 2$: Kp. 55-58° bei 0.1 Torr $n = 3$: Kp. 58-63° bei 0.2 Torr $n = 4,5$: $\rightarrow (\text{EtO})_2\text{PO} + \text{O}(\text{CH}_2)_n$	$n = 2$: Kp. 81-82° bei 0.01 Torr $n = 3$: Kp. 86-90° bei 0.1 Torr					DENNEY, 1971, [29]
$n = 1$: Gleichgewicht ganz links $n = 2,3$: Gleichgewicht zunehmend rechts						^1H-Spektrum bis 160° unverändert TRIPPETT, 1971, [32]
DENNEY, 1969, [30]			DENNEY, 1972, [31]			

Der 'Fünfringeffekt' (oder besser allgemein der Effekt des kleinen Rings) macht auch die Pentakoordination im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einer S_N2 - (oder Additions-Eliminierungs-) Substitution leichter erreichbar und führt somit zu einer Reaktionsbeschleunigung. Die Hydrolyse von ζ^4 Phosphorverbindungen belegt dies an vielen Beispielen:

Tabelle 2:

Acyclisch	Cyclisch	$k_{\text{acycl.}} : k_{\text{cycl.}}$	Autor, Jahr, Lit.
$(\text{EtO})_3\text{PO}$		1 : 72	AKSNES, 1966, [33]
$\text{Et}_2\text{P}(\text{O})\text{OEt}$		1 : 0.4	AKSNES, 1966, [33]
$\text{Me}_3\text{P}^+\text{Ph}$		1 : 1	AKSNES, 1967, [33]
$(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$		1 : 10^8	WESTHEIMER, 1956, [34]
$(\text{MeO})_3\text{PO}$		1 : 10^6	WESTHEIMER, 1956, [34]
$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{Et}$		1 : $5.8 \cdot 10^4$	AKSNES, 1966, [33]
$\text{Me}_3\text{P}^+\text{Ph}$		1 : $1.3 \cdot 10^3$	AKSNES, 1965, [33]
Et_4P^+	$<$  $<$ 	$<$	CUDDY, 1971, [35]
$(t\text{-Bu})_2\text{P}(\text{O})\text{Et}$		1 : 10^5	MISLOW, 1969, [36]

Während der Vierring in seiner Wirkung durchaus dem Fünfring [32, 37-40] vergleichbar ist (vgl. Tabellen 1, 2), zeigt der Sechsring einen viel geringeren Effekt. Die Sechsringverbindungen entsprechen meist den acyclischen. Die Abhängigkeit des Stabilisierungseffekts von der Ringgröße und generell die verschiedenen Interpretationen des Effekts des kleinen Rings werden in Kap. G 2 diskutiert.

Beim Schwefel führt der 'Fünfringeffect' zu ähnlichen Ergebnissen. Einigen wenigen, sehr reaktiven acyclischen Sulfuranen steht eine größere Anzahl stabiler, vielfach recht reaktions-träger cyclischer Sulfurane gegenüber (Tabelle 3). Desgleichen hydrolysieren Fünfringsulfite bzw. -sulfate um ein Vielfaches rascher als die entsprechenden acyclischen oder Sechsringverbindungen (Tabelle 4).

Tabelle 4:

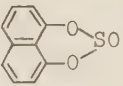
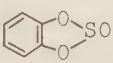
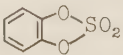
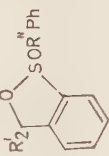
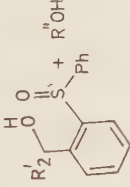
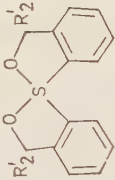
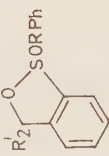
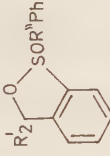
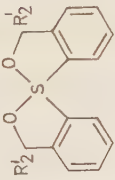
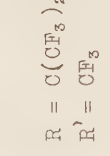
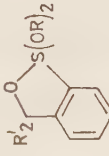
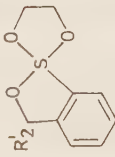
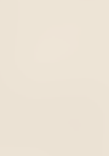
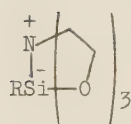
Acyclisch	Cyclisch	$k_{\text{acycl.}} : k_{\text{cycl.}}$	Autor, Jahr, Lit.
$(\text{MeO})_2\text{SO}$		1 : 3	TILLET, 1962, [46]
$(\text{PhO})_2\text{SO}$		1 : 12	TILLET, 1962, [46]
$(\text{MeO})_2\text{SO}$		1 : $8 \cdot 10^2$	TILLET, 1962, [46]
$(\text{PhO})_2\text{SO}$		1 : $1,5 \cdot 10^3$	TILLET, 1962, [46]
$(\text{PhO})_2\text{SO}_2$		1 : $2 \cdot 10^7$	KAISER, 1965, [47]

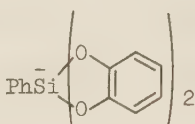
Tabelle 3:

Acyclisch	Monocyclisch	Spirocyclisch
$\text{Ph}_2\text{S}(\text{OR})_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Ph}_2\text{SO} + 2 \text{ROH}$ sehr heftige Reaktion $\text{R} = \text{C}(\text{CF}_3)_2\text{Ph}$ MARTIN, 1971, [41]	 $\xrightleftharpoons[\text{Ph}_2\text{S}(\text{OR})_2]{\text{H}_2\text{O}}$  $\text{R}' = \text{CF}_3$ MARTIN, 1974, [42]	 $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{H}_2\text{O}}$ $\text{R}'' = t\text{-Bu}$ MARTIN, 1974, [42]
$\text{Ph}_2\text{S}(\text{OR})_2 \xrightarrow[\text{-2 ROH}]{\text{Me}_3\text{COH}} \text{Ph}_2\text{SO} + \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{R} = \text{C}(\text{CF}_3)_2\text{Ph}$ MARTIN, 1974, [42]	 $\xrightarrow[\text{-ROH}]{\text{R}''\text{OH}}$  $\text{R}' = \text{CF}_3$ MARTIN, 1974, [42]	 $\xrightarrow[\text{R}''\text{OH}]{\text{R}''\text{OH}}$ $\text{R}'' = t\text{-Bu}$ MARTIN, 1974, [42]
	 $\xrightleftharpoons[2 \text{ROH}]{\text{HO OH}}$  $\text{R} = \text{C}(\text{CF}_3)_2\text{Ph}$ $\text{R}' = \text{CF}_3$ MARTIN, 1975, [43]	 MARTIN, 1975, [43]
$\text{s}(\text{OPh})_4$ sehr hydrolyseempfindlich DARRAGH, 1970, [44]	 $\text{R} = \text{CF}_3$	nur unter drastischen Bedingungen hydrolysierbar ALLAN, 1968, [45]

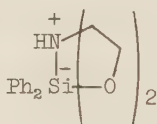
Beim linken Phosphornachbar Silicium sind die Beispiele für den Ringeffekt spärlicher, wie überhaupt die Fünffachkoordination beim Silicium recht selten ist. Acyclische Verbindungen mit pentakoordiniertem Silicium sind weitgehend auf Fluorsilicate beschränkt [48-50]. Die Stabilität der wenigen, cyclischen 6^5Si -Verbindungen mit O, N und C als Ligandatomen muß daher seine Ursache in der cyclischen Struktur haben:



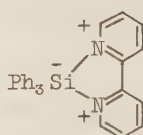
FRYE, 1971,
[51]



FRYE, 1964,
[52] +

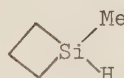
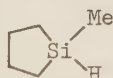
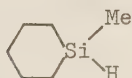


DALY, 1974,
[53]



COREY, 1963,
[54]

Silane zeigen mit Ringeinbau und mit abnehmender Ringgröße eine anwachsende Hydrolysegeschwindigkeit:



1 : 0.1 : 10 : 10^3 : 10^4 - 10^5

SOMMER, 1957,
[55]

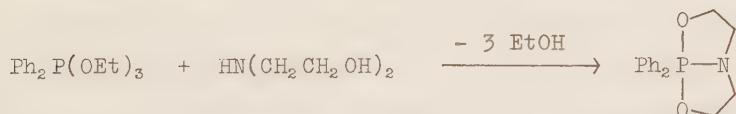
+ Eine analoge spirocyclische Verbindung mit Pyridin anstelle von Phenyl wurde von ZUCKERMANN beschrieben [223].

A 3

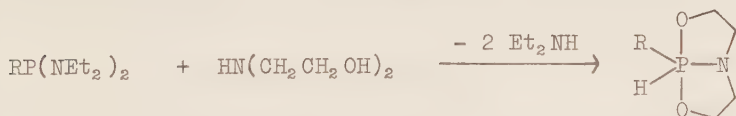
Bicyclopophosphorane

Ebenso deutlich wie der 'Fünfringeffect' an sich ist auch seine Erhöhung durch einen zweiten Ring erkennbar. Die Spirophosphorane sind dabei in mancher Hinsicht unbefriedigende Studienobjekte, insbesondere weil nur noch eine freie Position an der trigonalen Bipyramide übrigbleibt und sich deshalb auch kein dritter Ring mehr angliedern läßt. Das führte zur Frage, ob auch zwei kondensierte Fünfringe, die nur drei der fünf Positionen beanspruchen, einen vergleichbaren Effekt erbringen. Bislang sind nur drei Einzelbeispiele für solche Phosphorane mit Bicyclooctanstruktur beschrieben:

DENNEY, 1972, [31]:

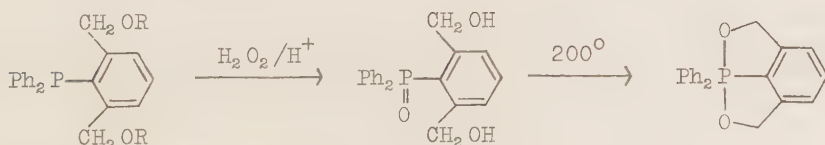


WOLF, 1972, [56]:



R = Me, C₆H₅Me₂-3.4

HELLWINKEL, 1974, [57]:



Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung einer neuen und variablen Synthese für Phosphorane mit Bicyclooctanstruktur⁺. Es soll weiter geprüft werden, ob die beiden freien Liganden durch einen Chelatliganden ersetzt werden und somit auch tricyclische Phosphorane entstehen können. Anhand dieser bi- bzw. tricyclischen Phosphorane soll versucht werden, den Stabilisierungseffekt eines kondensiert-bicyclischen Ringsystems auf den δ^5 Phosphor im Vergleich mit entsprechenden mono- und spirocyclischen Phosphoranen abzuschätzen (vgl. Kap. C 4). Einen zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit bilden die strukturellen Aspekte dieser Verbindungen. Zu Beginn dieser Arbeit waren zwei Strukturuntersuchungen an Phosphoranen mit einer Bicyclononan- bzw. Bicycloheptanstruktur bekannt [58,59 vgl. auch G 3.1]. An einigen ausgewählten Verbindungen soll anhand von Röntgenstrukturuntersuchungen der Einfluß des Bicyclooctangerüsts auf die Struktur studiert und mit obigen und neu hinzugekommenen Strukturen verglichen werden. Beabsichtigt ist eine Zusammenstellung und, wenn möglich, eine Systematisierung aller am pentakoordinierten Phosphor bekannten strukturellen Ergebnisse.

⁺ Parallel zur vorliegenden Arbeit wurden im eigenen Arbeitskreis Bicyclooctan- und Bicycloheptanphosphorane durch [3+2]-, [2+2]-Cycloadditionen an Fünfringphosphazene dargestellt (vgl. Kap. F).

B Synthese von Bicyclolphosphoranen

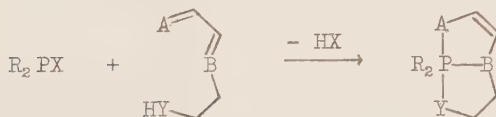
B 1 Arbeitshypothese:

Ausgangspunkt unserer Syntheseüberlegungen war die [4+1]-Cycloaddition von Phosphinen mit 1.3-Dienen. 1953 von McCORMACK am Beispiel des PhPCl_2 mit Butadien entdeckt [60], wurde sie seither auf zahlreiche Heterodiene insbesondere auf α -Diketone übertragen (vgl. Kap. E 1):



Sollten mit ihrer Hilfe auch Bicyclooctanphosphorane zugänglich werden, so müßte

- a) das Dien an einem Ende um drei Glieder verlängert werden, wobei das letzte substituierend wirken sollte,
- b) das Phosphin wenigstens monosubstituierbar sein.



Bezugnehmend auf die eingangs diskutierte Stabilisierung der Pentakoordination sollten am ehesten dann stabile Phosphorane zu erwarten sein, wenn die Ligandatome am Phosphor, also R, A, B und Y, möglichst hohe Elektronegativität aufweisen. Das bedeutet für die endständigen Positionen A und Y des dreizäh-

nigen Ligandensystems Sauerstoff, für das mittlere, dreibindige B Stickstoff. Die Besetzung dieser Schlüsselpositionen durch andere, elektropositivere Atome soll Auskunft über die Anwendungsbreite der Synthese erbringen und für die folgenden Abschnitte als Gliederungsprinzip fungieren.

Einen weiteren Ansatzpunkt bietet die von RAMIREZ gefundene Umsetzung von Phosphiten mit 2 mol einer Carbonylverbindung (vgl. Kap. E 2):



Auch diese [2+2+1]-Cycloaddition könnte sich zur Darstellung von Bicyclopophosphoranen abwandeln und erweitern lassen, indem beide Carbonylfunktionen durch die Doppelbindungssysteme (A=B) bzw. (C=D) ersetzt werden, wovon (A=B) über eine dreiatomige Spange an den Phosphor gebunden ist:

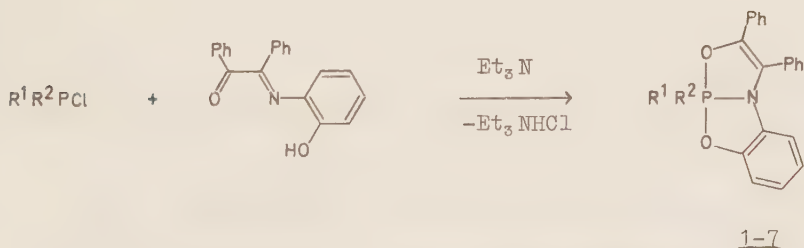


B 2 Umsetzungen von Benzil-mono-o-hydroxyanil

B 2.1 mit acyclischen Chlorphosphinen: 1.2-Diphenyl
[1.3.2 λ^5]oxazaphospholo[2.3-b][1.3.2 λ^5]benzooxa-
zaphosphole

Darstellung:

Eine Siebenerkette mit 1.3-ständiger Heterodiengruppierung und endständiger phenolischer OH-Gruppe stellt Benzil-mono-o-hydroxyanil dar. Es wird in Benzol mit äquimolaren Mengen acyclischer Chlorphosphine in Gegenwart der Hilfsbase Et_3N umgesetzt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Et_3NHCl und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man die 1.2-Diphenyl [1.3.2 λ^5]oxazaphospholo[2.3-b][1.3.2 λ^5]benzooxazaphosphole in recht guten Ausbeuten:



Alle Verbindungen sind kristallin, mit Ausnahme der blaßgelben Produkte 1 und 4 farblos und in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und Benzol gut, in Et_2O weniger gut und in Pentan unlöslich.

NMR-Spektren:

Tabelle 5:

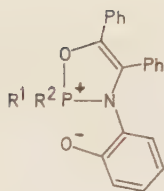
Verb.	R ¹	R ²	$\delta^1\text{H}(\text{R}^1)$	$J_{\text{PH}}(\text{R}^1)$	$\delta^1\text{H}(\text{R}^2)$	$J_{\text{PH}}(\text{R}^2)$	$\delta^{31}\text{P}$	Vers.
<u>1</u>	Ph	Ph					33.4	1
<u>2</u>	Me	Ph	2.23(d)	14.5			21.6	2
<u>3</u>	Me	Me	1.97(d)	14.9			9.5	3
<u>4</u>	Me	NMe ₂	1.98(d)	16.8	2.73(d)	10.4	22.0	4
<u>5</u>	NMe ₂	NMe ₂			2.80(d)	11.7	36.0	5
<u>6</u>	OPh	OPh					48.1	6
<u>7</u>	OMe	OMe	3.83(d)	14.7			41.0	7

LM: CH₂Cl₂; bezüglich der Vorzeichen der chemischen Verschiebungen siehe Kap. H.

³¹P-NMR-Spektren:

Die Phosphoranstruktur der Produkte wird durch ihre ³¹P-Verschiebungen zu hohem Feld zweifelsfrei belegt (vgl. Kap. D). Die beobachteten Verschiebungsunterschiede in Abhängigkeit von R, z. B. beim Me/Ph- und OMe/OPh-Austausch, lassen sich gut als Abschirmungsänderung bei gleichem Strukturtyp interpretieren und haben nichts mit einem Strukturwechsel zu tun (vgl. Kap. D).

Eine Betainstruktur oder auch eine merkliche Gleichgewichtsbe-
teiligung der Betainform kann ausgeschlossen werden, z.B. zeigt
Verb. 3 in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität praktisch



die gleiche ^{31}P -Verschiebung
(Benzol: 10.5, CH_2Cl_2 : 9.5 bzw.
DMSO: 9.8).

^1H -NMR-Spektren:

Die gleichsubstituierten Verb. 3, 5 und 7 ($\text{R}^1 = \text{R}^2$) zeigen im ^1H -NMR-Spektrum nur ein Dublett. Das Spektrum ändert sich nicht, wenn die Proben­temperatur bis auf -70° (in CH_2Cl_2) gesenkt oder bis auf 190° (in Nitrobenzol) erhöht wird.

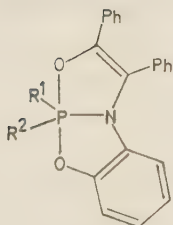
Die Kopplungskonstanten dieser Verb. und auch die von 2 und 4 liegen in der Größenordnung äquatorialer PCH-, PNCH- bzw. POCH-Kopplungen und weisen auf die äquatoriale Lage von R hin (vgl. Kap. B 8).

Struktur:

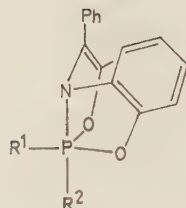
Fünfringe werden in trigonal-bipyramidalen Anordnungen bevorzugt axial-äquatorial eingebaut (vgl. Kap. G 1.2). Dieser Forderung genügen bei bicyclischen Verbindungen zwei Strukturalternativen:

Form A mit meridionalem Bicyclus und äquatorialer Ringanellierung; die beiden Fünfringe sind koplanar, ihre Ebene bildet, wenn $\text{R}^1 = \text{R}^2$, eine Symmetrieebene und

Form B mit facialem Bicyclus und axialer Ringanellierung; die beiden Fünfringe sind gegeneinander gewinkelt. Bei $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$ führt das Vertauschen von R^1 und R^2 zu einer isomeren Form B'.



A
(meridional)



B
(facial)

Die Besetzung der axialen Positionen einer trigonal-bipyramidalen Anordnung erfolgt bevorzugt durch die elektronegativsten Liganden (Polaritätsregel, [61-63], vgl. G. 1.1). Diese Bedingung erfüllt nur A (Achsenatome OO); die Form B verstößt gegen diese Regel (Achsenatome ON, NN bzw. NC).

Eine weitere relative Begünstigung gegenüber B erfährt A durch die Tatsache, daß hier der planare Brückenkopf-Stickstoff eine $p\pi-d\pi$ -Rückbindung zum Phosphor erlaubt, wozu in B der durch die Winkelung der beiden Fünfringe pyramidale Brückenkopf-Stickstoff nicht oder nur sehr eingeschränkt in der Lage ist (vgl. Kap. G 1.1).

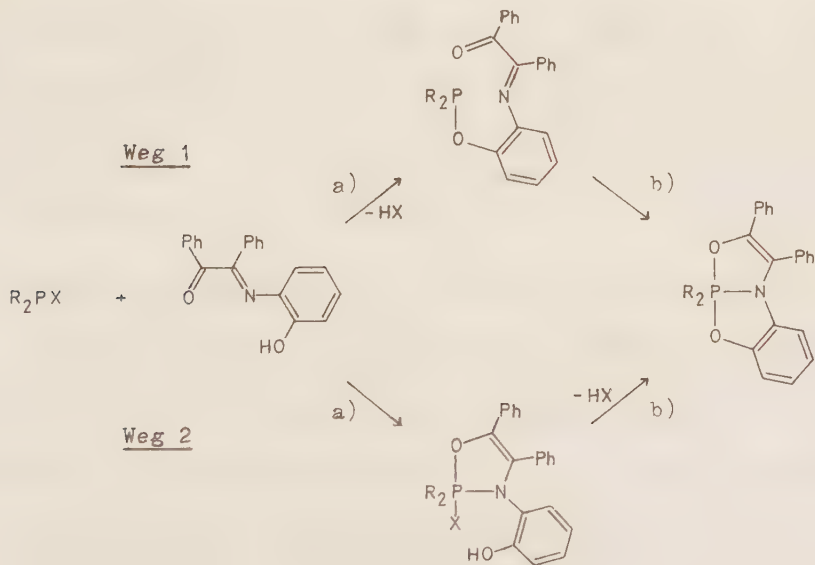
Die ^1H -NMR-spektroskopischen Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit der meridionalen Form A. Die Äquivalenz der beiden freien Liganden in den Fällen $\text{R}^1 = \text{R}^2$ kann hier zwanglos durch die vorhandene Symmetrieebene erklärt werden. Die faciale Form B sollte dagegen auch in diesen Fällen zu zwei Dubletts mit deutlich unterschiedlicher Kopplung führen (vgl. Kap. B 8). Ein rasches Berry-Pseudorotationsgleichgewicht zwischen B und B' über A als Zwischenstufe, das zu spektroskopischen Äquivalenz

von R^1 und R^2 führen würde, muß verneint werden. Bei tiefer Temperatur sollte ein solches in Abhängigkeit von R^1 und R^2 eingefroren oder zumindest verlangsamt werden können, was in keinem Fall beobachtet wurde.

An Verb. 1 wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Sie bestätigt die meridionale Anordnung des Bicyclus. Eine Strukturdiskussion erfolgt in Kap. G 3.1.

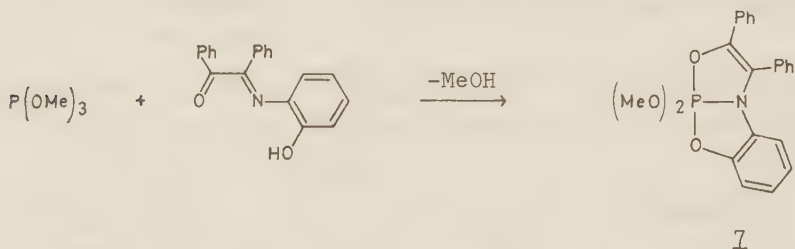
Reaktionsablauf:

Die Bildungsreaktion der 1.2-Diphenyl[1.3.2 λ^5]oxazaphospholo[2.3-b][1.3.2 λ^5]benzooxazaphosphole setzt sich aus einer Substitution und einer Cycloaddition zusammen, die sicher nicht gleichzeitig ablaufen, so daß zwei Möglichkeiten zu unterscheiden sind:



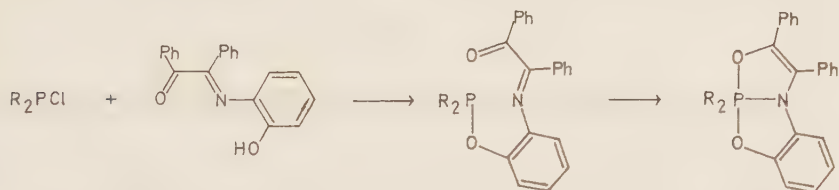
- Weg 1 a) Substitution am δ^3 Phosphor [64]
 b) intramolekulare Cycloaddition
- Weg 2 a) [4+1]-Cycloaddition [vgl. Kap. E 1]
 b) intramolekulare Substitution am δ^5 Phosphor

Einen ersten Hinweis erbrachte Versuch 8. Hier konnte auch nach mehrstündigem Erhitzen auf 100°C keine Reaktion zwischen $\text{P}(\text{OMe})_3$ und Benzil-mono-o-hydroxyanil festgestellt werden. Erst nachdem die Bedingungen für eine Umesterung erfüllt waren, als nämlich das freiwerdende MeOH aus dem Gemisch durch Destillation entfernt wurde, lief die Reaktion unter Bildung von **7** ab:



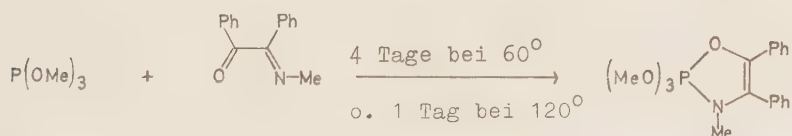
Der NMR-spektroskopische Nachweis der Substitutionszwischenstufe gelang durch Einfrieren einer CH_2Cl_2 -Lösung von Benzil-mono-o-hydroxyanil und Et_3N sowie einer äquimolaren Menge R_2PCl ($\text{R} = \text{Ph}$ und OMe) in zwei übereinanderliegenden Schichten im NMR-Rohr und langsamem Auftauen. Die nach dem Schmelzen aufgenommenen Spektren wiesen neben dem Signal für R_2PCl ein weiteres Signal im Phosphinbereich auf, das in den folgenden Spektren zunehmend kleiner

wurde. Gleichzeitig zeigte das Entstehen und Anwachsen eines neuen Peaks die Bildung von 1 bzw. 7 an:



R	$\delta^{31}P$	$\delta^{31}P$	$\delta^{31}P$
Ph	-81.2	-112.5 Ph ₂ POPh:-111 [65]	33.4
OMe	-169.0	-135.0 (MeO) ₂ POPh:-135.2[66]	41.0

Auch wenn diese Methode nicht erlaubt, die Temperatur, bei der die intramolekulare [4+1]-Cycloaddition einsetzt, genau anzugeben, macht sie doch deutlich, daß diese intramolekulare Variante bei erheblich milderer Bedingungen abläuft als eine entsprechende intermolekulare Cycloaddition [67], (vgl. auch Versuch 8):



Die Begünstigung der intramolekularen Cycloadditionen ist in der organischen Chemie erst in den letzten Jahren an Diels-Alder- und [3+2]-Cycloadditionen aufgezeigt worden [68]. Sie verlaufen

bei wesentlich milderem Bedingungen als die analogen intermolekularen. Quantitative Untersuchungen zeigen, daß dies einer entropischen Begünstigung im Übergangszustand zuzuschreiben ist.

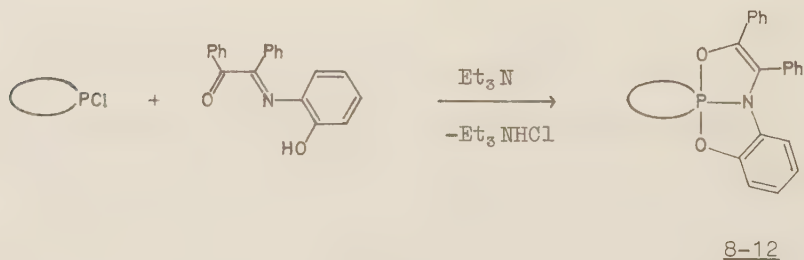
B 2 Umsetzungen von Benzil-mono-o-hydroxyanil

B 2.2 mit Sechs- bzw. Fünfringchlorphosphinen:

1.2-Diphenylspiro[1.3.2 λ^5]oxazaphospholo
[2.3-b][1.3.2 λ^5]benzooxazaphosphole

Darstellung:

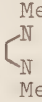
Cyclische Chlorphosphine werden in gleicher Weise wie die acyclischen mit Benzil-mono-o-hydroxyanil umgesetzt. Die resultierenden 1.2-Diphenylspiro[1.3.2 λ^5]oxazaphospholo[2.3-b][1.3.2 λ^5]benzooxazaphosphole 8-12 sind in guten Ausbeuten kristallin erhältlich. Auffallend ist ihre im Vergleich zu den Verb. 1-7 wesentlich geringere Löslichkeit in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und Benzol, besonders schwerlöslich sind 9 und 10.



Weil er sich so besser zeichnen läßt, ist der Bicyclus in der Formel meridional angeordnet. Dies bedeutet also keineswegs eine Vorwegnahme der tatsächlichen Struktur, die im Anschluß an die Spektren diskutiert wird.

NMR-Spektren:

Tabelle 6:

Verb.		$\delta^1\text{H}(\text{Me})$	$J_{\text{PH}}(\text{Me})$	$\delta^1\text{H}(\alpha\text{CH})$	$J_{\text{PH}}(\alpha\text{CH})$	$\delta^1\text{H}(\beta\text{CH})$	J_{HCCH}	$\delta^{31}\text{P}$	Vers.
<u>8</u>				4.45(dt)	15.4	1.98(qi)	5.7	37.6	9
<u>9</u>				3.43(dt)	20.7	2.37(qi)	5.2 ⁺	21.2	10
<u>10</u>		2.89(d)	11.3	3.15(m) ⁺⁺				26.2	11
<u>11</u>								16.2	12
<u>12</u>				4.17(d)	14.1			16.4	13

LM: 8, 12 (CH_2Cl_2); 9 (CDCl_3); 10 (Py); 11 (THF)

⁺ nicht mehr streng 1. Ordnung ($\frac{J}{\nu_0 \delta} \sim 0.08$), Werte aber nach 1. Ordnung entnommen.

⁺⁺ Multiplättbreite 18 Hz

³¹P-NMR-Spektren:

In Anbetracht der Substituenten und der tricyclischen Struktur (vgl. Kap. D 2) beweisen $\delta^{31}\text{P}$ -Werte von 16 bis 37 die Pentakoordination des Phosphors in den Produkten 8-12.

¹H-NMR-Spektren:

Die ¹H-NMR-Spektren der Verb. 8 und 9 zeigen jeweils ein Doppeltriplett und ein Quintett im Verhältnis 2:1. Sowohl die vier α -ständigen als auch die beiden β -ständigen Protonen sind äquivalent; es liegt somit in beiden Fällen ein A₄B₂X-Spektraltyp vor. Die Absenkung der Temperatur bewirkt bei Verb. 8 ab -30°C eine deutliche Signalverbreiterung. Für Verb. 9 sind TT-Spektren infolge zu geringer Löslichkeit nicht zugänglich. Temperaturerhöhung (in Nitrobenzol bis 160°C) führt bei Verb. 9 zu einer Linienverschärfung der im Vergleich zu 8 bereits bei Raumtemperatur verbreiterten Signale. Das Signal der α -ständigen Protonen von Verb. 9 ist gegenüber dem von Verb. 8 um eine Einheit zu höherem Feld hin verschoben. Ein solches Verhalten ist für -CH₂X-Systeme (X = S, O) durchaus typisch. Desgleichen typisch ist auch die gegenüber der POCH- größere PSCH-Kopplung. Dies wird stets bei δ^4 Phosphorverbindungen [66] beobachtet und auch bei MeXPF₄ gefunden: J_{PSCH} = 24.8 Hz und J_{POCH} = 15.0 Hz [69].

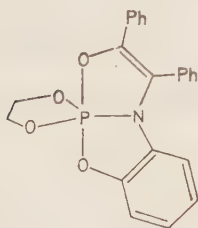
Die beiden Methylgruppen in Verb. 10 sind äquivalent und ergeben ein Dublett; die Äthylengruppierung bildet dagegen ein Multiplett. HT-Spektren (in Nitrobenzol bis 160°C) zeigen keine Veränderung; die Aufnahme von TT-Spektren scheitert an der schlechten Löslichkeit von Verb. 10.

Im Gegensatz zu Verb. 10 sind bei Verb. 12 alle vier Äthylenprotonen äquivalent und zeigen ein Dublett, das sich bei -70°C in CH₂Cl₂ zu verbreitern beginnt.

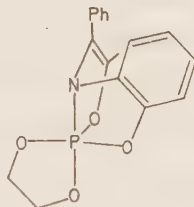
Struktur

Eine meridionale Anordnung des Bicyclus zwingt einen hinzugekommenen dritten Ring in eine diäquatoriale Position, was bei Fünfringen stärker noch als bei Sechsringen zu erheblichen Ringspannungen führt (vgl. Kap. G 1.2). Eine faciale Bicyclusanordnung ermöglicht wohl die bevorzugte axial äquatoriale Lage aller drei Ringe, bedeutet aber in jedem Fall einen Verstoß gegen die Polaritätsregel.

Beide Strukturalternativen können für sich die Einfachheit der ^1H -NMR-Spektren bei den Verb. 8, 9 und 12 nicht erklären. Für Verb. 12 wäre bei meridionaler Struktur ein AA'BB'X-Spektrum zu erwarten, bei facialer Struktur wären gar alle vier Fünfringprotonen inäquivalent:



meridional



facial

Die Äquivalenz der entsprechenden Protonen in den Verb. 8, 9 und 12 und somit die Einfachheit ihrer Spektren kann nur durch einen in Lösung rasch ablaufenden intramolekularen Ligangenumordnungsprozeß erreicht werden. Für einen solchen spricht auch die Tatsache, daß in den TT-Spektren der Verb. 8 und 12, sowie im bei Normaltemperatur aufgenommenen Spektrum von Verb. 9 Sig-

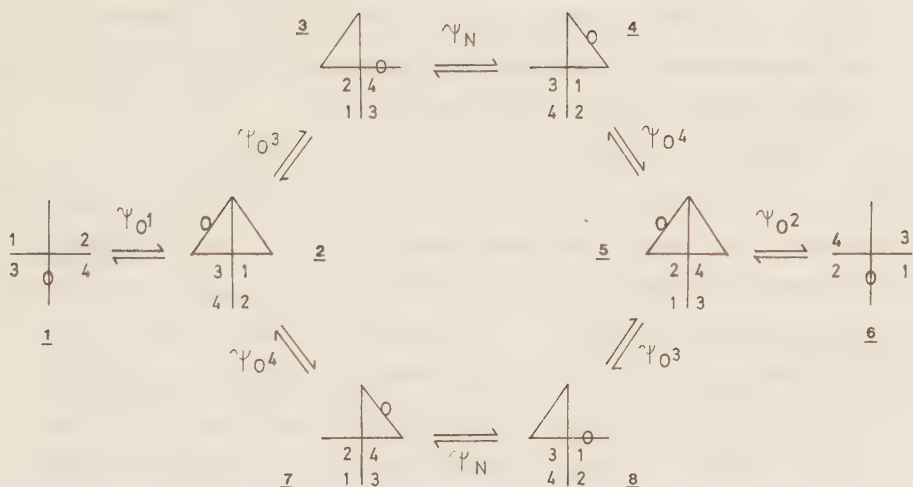
nalverbreiterungen beobachtet werden, die nun als Folge der Verlangsamung des dynamischen Vorgangs bei tieferen Temperaturen verstanden werden können.

Als Modelle für einen derartigen Ligandenaustausch bei pentakordinierten Spezies kommen die Berry-Pseudorotation (BPR) [70] und die Turnstile-Rotation (TR) [63] in Frage. Zur Deutung der spektroskopischen Resultate wird hier das BPR-Modell herangezogen, weil es leichter anwendbar und besser graphisch darstellbar ist. Prinzipiell ist aber eine Deutung auch mit dem TR-Modell möglich.

Die Äquivalenz der vier Protonen in Verb. 12 kann durch eine rasche Folge von fünf BPR-Prozessen erreicht werden. Ausgehend von der meridionalen Form 1 ($H^1 = H^2$, $H^3 = H^4$) werden dabei zwei faciale Strukturen (2 und 5) und zwei Strukturen mit rechtwinklig geknicktem Bicyclus (3 und 4 bzw. 7 und 8) passiert, bis die meridionale Form 6 ($H^1 = H^4$, $H^2 = H^3$) mit gegenüber 1 vertauschten Protonen erreicht wird. Vertauscht man $\psi(O^1)$ mit $\psi(O^2)$, so wird ein völlig analoges Schema erhalten, das in diesem Fall die Enantiomeren wiedergibt (die facialen und die rechtwinklig geknickten Strukturen besitzen keine Symmetrieebene).

Die Äquivalenz der vier α - und der beiden β -ständigen Protonen in 8 und 9 kann auf dieselbe Weise wie bei 12 erklärt werden. Verglichen mit 12 treten die Signalverbreiterungen in den Spektren von 8 und 9 bei höheren Temperaturen auf. Dies kann mit dem leichteren Einbau eines Sechsrings in den Äquator einer TBP erklärt werden (vgl. Kap. G 1.2). Die bei 12 sicherlich sehr

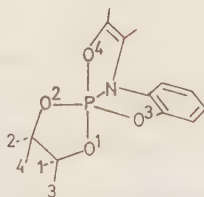
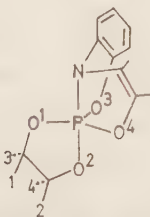
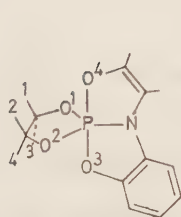
BPR-Schema für Verb. 12



γ_X = Pseudorotationsvorgang mit X als Angelpunkt

$\triangle$ = Oxazaphospholring (Aufsicht)

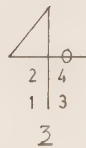
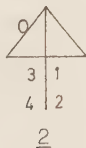
∇ = Benzooxazaphospholring (Aufsicht)



Blick (in Richtung) PN

Blick (in Richtung) O^1P

Blick (in Richtung) O^2P



kleine Energiebarriere zwischen der meridionalen und facialen Form sollte bei 8 und 9 zugunsten der meridionalen größer sein und somit die BPR-Übergänge zwischen diesen Formen erschwert sein. Aufgrund der Polaritätsregel ist auch die Abstufung zwischen 8 und 9 verständlich.

Verb. 11, von 12 nur durch einen an den Dioxaphospholanring ankondensierten Benzolring verschieden, sollte dieser strukturell weitgehend gleichen.

Das ^1H -NMR-Spektrum läßt die Strukturfrage bei Verb. 10 offen. Die Äquivalenz der beiden N-Methylgruppen kann durch eine meridionale Struktur, aber auch durch ein mobiles BPR-Gleichgewicht zwischen dieser und der facialen Struktur erklärt werden. Eine BPR-Folge wie bei 8, 9 und 12 scheidet aus, da diese zur Äquivalenz der Äthylenprotonen führen müßte. Eine mögliche Klärung durch TT-Spektren wird durch die Schwerlöslichkeit der Verbindung verhindert.

Die tricyclischen Verb. 8-12, 10 vielleicht ausgenommen, sind in Lösung nicht mit einer einzigen Struktur beschreibbar. Umso interessanter ist die Frage nach der Struktur im Kristallgitter. Das Ergebnis einer Röntgenstrukturbestimmung an Verb. 12 zeigt eine faciale Anordnung des Bicyclus. Eine Strukturdiskussion erfolgt in Kap. G 3.2.

B 2 Umsetzungen von Benzil-mono-o-hydroxyanil

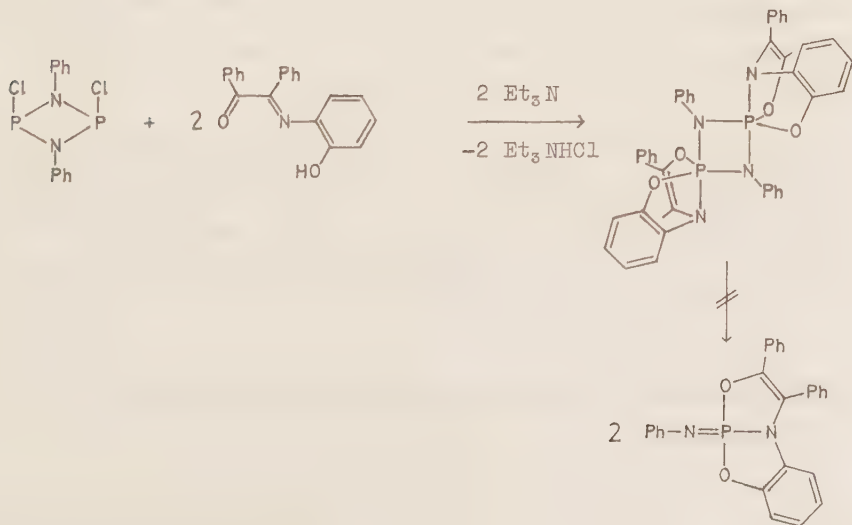
B 2.3 mit Vierringchlorphosphinen: 1.2-Diphenylspiro
[1.3.2 λ^5]oxazaphospholo[2.3-b][1.3.2 λ^5]benzooxa-
zaphospholo-4.2-[1.3.2 λ^5 .4 $\lambda^{3.5}$]diazadiphosphetidine

Darstellung:

In den chlorsubstituierten Diazadi- λ^3 phosphetidinen stehen Vier-
ringchlorphosphine zur Verfügung. Sie werden in gleicher Weise
wie die acyclischen mit Benzil-mono-o-hydroxyanil umgesetzt.

B 2.3.1

Im Fall des 2.4-Dichlor-1.3-diphenyl-1.3.2 λ^3 .4 λ^3 -diazadiphosphetidin entsteht dabei ein pentacyclisches Diphosphoran (Verb. 13):



Ein Zerfall des zentralen Diazadi- λ^5 phosphetidinrings in zwei gleiche, monomere Phosphazene 13' wird nicht beobachtet. Mit der bereits in Tabelle 1, Kap. A 2, vorgestellten Ausnahme liegen ansonsten alle mit 13' vergleichbaren Phosphazene (O- und N-substituiert) ausschließlich monomer vor [71, 72, ⁺]. Der Einbau in ein bicyclisches Ringsystem verleiht dem Diazadi- λ^5 phosphetidinphosphor somit eine besondere, gewöhnlich nicht beobachtete Stabilität (vgl. Kap. C 4).

Spektrum und Struktur:

Obwohl bei Verb. 13 cis/trans-Isomere möglich sind, entsteht es als einheitliches Produkt mit nur einem ^{31}P -NMR-Signal bei 50.5. Die Vermutung liegt nahe, daß es sich dabei um das cis-Isomer handelt. Das Dichlor-diazadiphosphetidin selbst liegt sehr wahrscheinlich in der cis-Form vor [73]. Substitutionen mit ROH verlaufen stereospezifisch unter Inversion am Phosphor. So führt die einfache Substitution mit ROH zum trans-Produkt, die doppelte zum cis-Produkt [74]. Bei der Umsetzung mit 2 mol Benzil-mono-o-hydroxyanil (Substitution schneller als Cycloaddition) sollte daher gleichfalls das cis-Produkt anfallen.

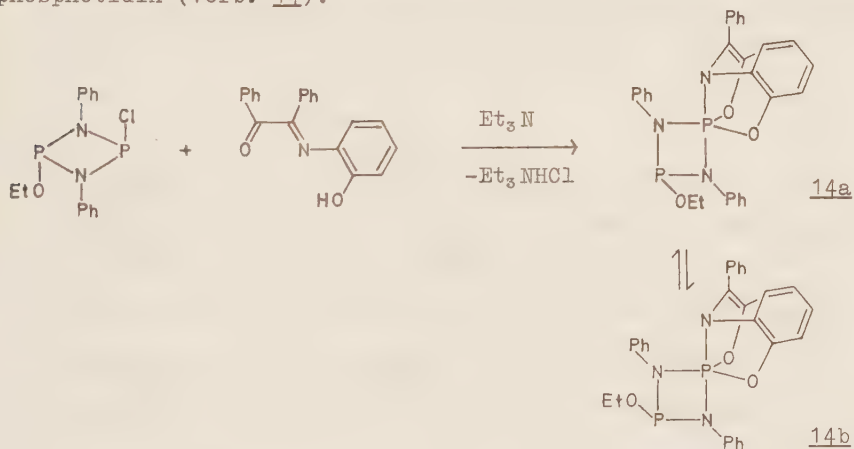
Verb. 13 liegt sicher in der in der Formel schon angedeuteten facialen Strukturalternative mit axial-äquatorialem Vierring vor. Bei meridionaler Anordnung des Bicyclus käme der Diazadiphosphetidinring in die für ihre sehr ungünstige diäquatoriale Lage.

⁺ Phosphazene, die selbst Teil eines Rings sind, werden hiervon ausgenommen.

Diazadiphosphetidine werden daher auch unter Mißachtung der Polaritätsregel stets in axial-äquatorialer Anordnung gefunden (vgl. Kap. G 1.2 und G 3.4).

B 2.3.2

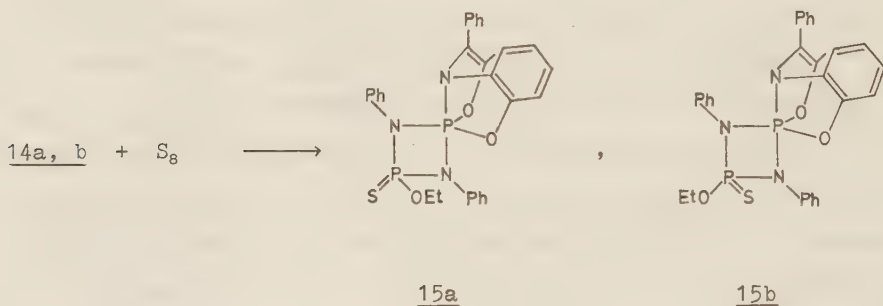
2-Chlor-4-äthoxy-1.3-diphenyl-1.3.2 λ^3 .4 λ^3 -diazadiphosphetidin reagiert mit Benzil-mono-o-hydroxyanil zu einem Diaza- λ^3 . λ^5 -diphosphetidin (Verb. 14):



Das Reaktionsergebnis bestätigt die spektroskopisch nachgewiesene Reihenfolge von Substitution und [4+1]-Cycloaddition (vgl. Kap. B 2.1). Wäre die Cycloaddition der einleitende Schritt, so fände sie sicher am EtO-substituierten Phosphor statt.

Verb. 14 fällt als cis/trans-Isomerengemisch an (Molverhältnis 10:1). Das eingesetzte Chlorphosphin liegt einheitlich in der trans-Form vor [74]. Die Substitution und die nachfolgende [4+1]-Cycloaddition mit Benzil-mono-o-hydroxyanil sollten zu einem Produkt führen, in dem die EtO-Gruppe und die phenolische Bicyc-

lenhälfte cis-ständig sind. Die intensiveren Signale in den Spektren des Rohprodukts werden daher dem cis-Isomer 14a zugeordnet, das sich langsam in das stereoisomere 14b (trans-Isomer) umlagert⁺. Das Gleichgewicht stellt sich nach einigen Tagen bei Raumtemperatur oder nach einer halben Stunde in siedendem CH_3CN bei einem Molverhältnis von 7:9 ein. Durch Schwefeln des dreifachkoordinierten Phosphors geht dieses Gleichgewichtsgemisch 14a, b in ein Gemisch 15a, b im selben Molverhältnis über. Dabei reagiert das cis-Isomer 14a spektroskopisch erkennbar schneller als das trans-Isomer 14b:



⁺ Eine solche Isomerisierung wird auch bei dialkoxy-substituierten Diazadi- λ^3 phosphetidinen beobachtet [74].

NMR-Spektren und Struktur:

Tabelle 7:

Verb.	$\delta^1\text{H}(\text{Me})$	$\delta^1\text{H}(\text{CH}_2)$	$J_{\text{PH}}(\text{CH}_2)$	J_{HCOH}	$\delta^{31}\text{P}$		Vers.
					$\delta^{3.4}\text{P}$	$\delta^5\text{P}$	
<u>14a</u>	0.97(t)	4.00(dq)	7.0	7.0	-82.5	36.2	15
<u>14b</u>	1.17(t)	4.12(dq)	7.0	7.0	-82.5	38.8	15
<u>15a</u>	1.12(t)	4.17(dq)	12.0	7.0	-44.8	44.8	16
<u>15b</u>	1.25(t)	4.30(dq)	12.0	7.0	-46.4	43.8	16

LM:CDCl₃

Der $\delta^{31}\text{P}$ -Vergleich bei den Verb. 13-15 zeigt eine Hochfeldverschiebung des $\delta^5\text{P}$ Phosphorsignals um jeweils einige Einheiten bei steigender Koordination am anderen Phosphor.

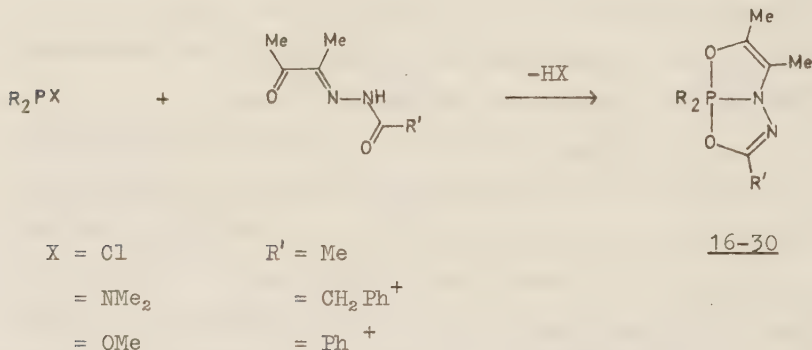
Aus denselben Gründen wie bei Verb. 13 sollten auch 14 und 15 mit axial-äquatorial angeordnetem Vierring und facialem Bicyclus vorliegen. Das Vorhandensein von Isomeren bei 14 beweist auch, daß in Lösung keine rasche BPR-Folge wie bei Verb. 12 ablaufen kann. Denn diese würde die beiden Isomeren ineinander überführen und spektroskopisch nicht mehr unterscheidbar machen.

B 3 Umsetzungen mit Diacetyl-mono-acylhydrazonen:

1.2-Dimethyl[1.3.2. λ^5]oxazaphospholo[2.3-b]
[1.3.4.2. λ^5]oxadiazaphosphole

Darstellung:

Die Diacetyl-mono-acylhydrazone verfügen im Sinne einer Amid/Imid-Tautomerie über eine endständige OH-Gruppe und erfüllen damit die in der Arbeitshypothese (B 1) an den Liganden erhobenen strukturellen Bedingungen. In benzolischer Lösung setzen sie sich mit Chlorphosphinen, $P(NMe_2)_3$ bzw. $P(OMe)_3$ zu den 1.2-Dimethyl[1.3.2. λ^5]oxazaphospholo[2.3-b][1.3.4.2. λ^5]oxadiazaphospholen 16-30 um.



NMR-Spektren und Struktur:

Tabelle 8:

⁺Die beiden Diacetyl-mono-acylhydrazone mit $R' = CH_2Ph$ bzw. Ph wurden neu dargestellt (Versuche 32 und 33).

Verb.	R	R'	$\delta^1\text{H(R)}$	$J_{\text{PH}}(\text{R})$	$\delta^1\text{H(R')}$	$J_{\text{PH}}(\text{R'})$	$\delta^1\text{H(1-Me)}$	$\delta^1\text{H(2-Me)}$	$\delta^{31}\text{P}$	Vers.
16	Ph	Me			2.01(d)	0.4	1.91(m)	1.98(m)	38.0	17
17	Ph	CH_2Ph			3.60(d)	0.3	1.85(m)	1.98(m)	38.8	18
18	Ph	Ph					1.98(m)	2.12(m)	39.0	19
19	Me	Me	1.67(d)	15.3	1.81		1.71(m)	1.81(m)	15.7	20
20	Me	CH_2Ph	1.58(d)	15.1	3.50		1.70(m)	1.90(m)	14.4	21
21	Me	Ph	1.80(d)	15.2			1.82(m)	2.02(m)	14.8	22
22	NMe_2	Me	2.53(d)	13.0	1.93(d)	0.8	1.81(m)	1.90(m)	33.7	23
23	NMe_2	CH_2Ph	2.42(d)	13.0	3.58(d)	0.9	1.80(m)	1.93(m)	34.2	24
24	NMe_2	Ph	2.63(d)	12.9			1.90(m)	2.07(m)	34.7	25
25	OMe	Me	3.60(d)	14.0	1.87(d)	1.3	1.85(m)	1.82(m)	42.2	26
26	OMe	Ph	3.72(d)	15.0			1.92(m)	2.10(m)	43.7	27
27		Me	$\begin{matrix} -\text{CH:} \\ 4.38(\text{dt}) \\ \text{B-CH:}^+ \end{matrix}$ ($J_{\text{HH}}:5.8$)	15.0	1.98(d)	1.6	1.84(m)	1.96(m)	42.5	28
28		Ph	$\begin{matrix} \text{Me:} \\ 2.60(\text{d}) \\ \text{CH}_2: \\ 3.05(\text{m}) \end{matrix}$	11.8			1.90(m)	2.03(m)	18.9	29
29		Ph					1.92(m)	2.07(m)	14.5	30
30		Me		13.6	2.05(d)	1.2	1.85(m)	1.88(m)	11.8	31

LM: CH_2Cl_2 ; für 25 und 28: CDCl_3 ; + Signal für $\beta\text{-CH}$ wird von den 1- und 2-Me-Multipletts überlagert.

+ Multiplettbreite: 24 Hz

Bei gleichen Substituenten R zeigen die Verb. 16-30 recht ähnliche ^{31}P -NMR-Verschiebungen wie die 1.2-Diphenyl[1.3.2 λ^5]oxazaphospholo[2.3-b][1.3.2 λ^5]benzooxazaphosphole 1-12, was zugleich die Pentakoordination des Phosphors in den Produkten 16-30 hinreichend belegt.

Die Protonen der beiden Methylgruppen am Oxazaphospholring bilden mit dem Phosphor ein $\text{A}_3\text{B}_3\text{X}$ -Spinsystem. Die Zuordnung der Signale erfolgt im Sinne einer stärkeren Entschirmung der Protonen durch die elektronegrativere Nachbargruppe: das Multiplettsignal bei tieferem Feld wird daher der O-benachbarten (2), das bei höherem Feld der N-benachbarten Methylgruppe (1) zugeschrieben.

Mit zunehmender Elektronegativität des phosphorgebundenen Atoms von R wächst $J_{\text{PH}}(\text{R}')$:

R	Verb.	$J_{\text{PH}}(\text{R}')$
Me, Ph	<u>16, 17, 19, 20</u>	0 -0.4
NMe ₂	<u>22, 23</u>	0.8-0.9
OMe,	<u>25, 27, 30</u>	1.2-1.6

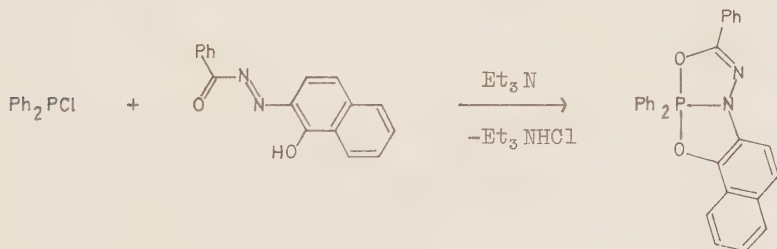
Die ^1H -NMR-Spektren der bicyclischen Verb. 16-26 zeigen für R nur ein Dublett. $\delta^1\text{H}(\text{R})$ und $J_{\text{PH}}(\text{R})$ gleichen jenen der 1.2-Diphenyl[1.3.2 λ^5]oxazaphospholo[2.3-b][1.3.2 λ^5]benzooxazaphosphole 1-7. Völlig analog zu diesen wird daher auch für die Verb. 16-26 eine Struktur mit meridionalem Bicyclus angenommen.

Auch die ^1H -NMR-Spektren der tricyclischen Verb. 27-30 entsprechen bei gleichem Ring (R) jenen der 1.2-Diphenylspiro [1.3.2 λ^5]oxazaphospholo[2.3-b][1.3.2 λ^5]benzooxazaphosphole 8-12. Das bedeutet für die Verb. 27, 29 und 30, daß auch hier in Lösung rasche BPR-Vorgänge stattfinden. Für Verb. 28 bleibt wie bei 10 die Frage offen, ob in Lösung eine meridionale Struktur oder ein BPR-Gleichgewicht zwischen meridionaler und facialer Struktur vorliegt.

B 4 Umsetzungen mit 2-Benzoyl-azophenolen:
 8-Phenyl[1.3.2 λ^5]benzooxazaphospholo[2.3-b]
 [1.3.4.2 λ^5]oxadiazaphosphole

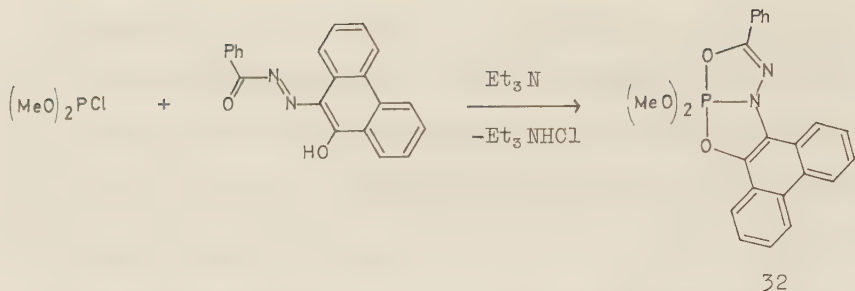
Darstellung:

Anders als Acylhydrazone des Diacetyls liegen die der Chinone (wegen der damit verbundenen Aromatisierung) eindeutig in der OH-Form als Acylazophenole vor. In benzolischer Lösung reagieren sie mit Chlorphosphinen zu den 8-Phenyl[1.3.2 λ^5]benzooxazaphospholo[2.3-b][1.3.4.2 λ^5]oxadiazaphospholen 31 bzw. 32:



31

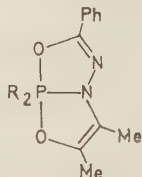
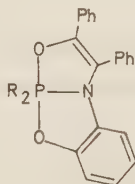
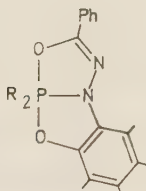
(Versuch 34)



(Versuch 35)

NMR-Spektren und Struktur:

Die ^{31}P -NMR-Verschiebungen für 31 und 32 belegen eindeutig die Phosphoranstruktur beider Verbindungen. Mit 33.0 für 31 und 40.8 für 32 entsprechen sie dabei exakt den Werten der 1.2-Diphenyl[1.3.2 λ^5]oxazaphospholo[2.3-b][1.3.2 λ^5]benzooxazaphosphole, während die der 1.2-Dimethyl[1.3.2 λ^5]oxazaphospholo[2.3-b][1.3.2 λ^5]oxadiazaphosphole um einige Einheiten höher liegen:



R	Verb.	$\delta^{31}\text{P}$	Verb.	$\delta^{31}\text{P}$	Verb.	$\delta^{31}\text{P}$
Ph	<u>31</u>	33.0	<u>1</u>	33.4	<u>18</u>	39.0
OMe	<u>32</u>	40.8	<u>7</u>	41.0	<u>26</u>	43.7

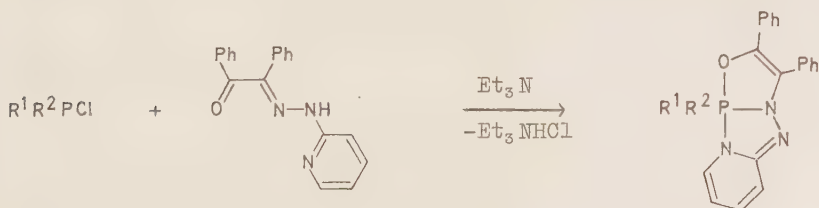
Offenbar kommt dem CPh/N-Austausch weniger Bedeutung für die ^{31}P -Verschiebung zu als dem Phenol/Enol-Austausch mit einer Verkürzung der CC-Bindung und Verengung des gegenüberliegenden $\angle\text{OPN}$ [75].

Ein Dublett im ^1H -NMR-Spektrum von 32 für beide OMe-Gruppen bei 3.72 mit $J_{\text{PH}}(\text{R}) = 14.2 \text{ Hz}$ zeigt deren Äquivalenz und weist auf eine meridionale Struktur für 32 hin. Dieselbe sollte auch bei Verb. 31 vorliegen.

B 5 Umsetzungen mit Benzil-mono-(2-pyridyl)hydrazon:
 1.2-Diphenyl[1.3.2. λ^5]oxazaphospholo[2'.3':3.2]
 [1.2.4.3 λ^5]triazaphospholo[4.5-a]pyridine

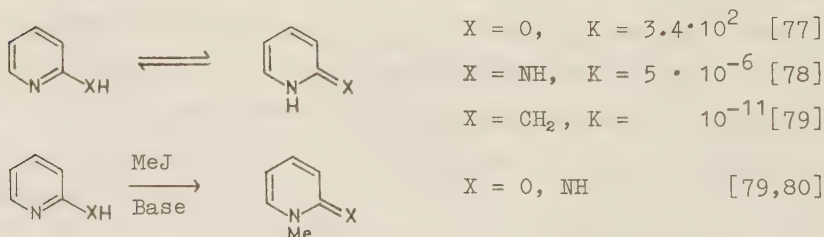
Darstellung:

Wie o-Aminophenol oder Carbonsäurehydrazide kann auch 2-Hydrazinopyridin als viergliedrige Kondensationskomponente mit 1.2-Diketonen umgesetzt werden. Die dabei entstehenden Siebenerketten unterscheiden sich von den bislang vorgestellten durch den Wechsel N gegen O in der Position Y (vgl. B 1). Ein leicht zugänglicher Vertreter dieser Verbindungsklasse, die in der Komplexchemie als dreizähnige Chelatliganden verwendet werden, ist das Benzil-mono-(2-pyridyl)hydrazon [76]. Setzt man es mit Chlorphosphinen um, so reagiert es prinzipiell in gleicher Weise wie mit Metallkationen, d. h. als dreizähniger Ligand. Es entstehen dabei 1.2-Diphenyl[1.3.2. λ^5]oxazaphospholo[2.3][1.2.4.3 λ^5]triazaphospholo[4.5-a]pyridine 33-41:



Mit den Phosphiten P(OMe)_3 , P(OPh)_3 bzw. $\text{P(OCH}_2)_3\text{CMe}$ reagiert Benzil-mono-(2-pyridyl)hydrazon nicht, auch nicht wenn die Probe mehrere Stunden erhitzt wird (in Benzol auf 80°C bzw. ohne Lösungsmittel auf 120°C). Die eigentlich erwartete intermolekulare [4+1]-Cycloaddition bleibt aus. Dies deutet darauf hin, daß auch bei 33-41 die Cycloaddition intramolekular abläuft, und die Reaktion durch die Substitution eingeleitet wird (vgl. B 2.1, Reaktionsablauf).

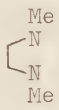
Die Substitution muß zudem von einer Aminopyridin/Pyridonimin-Tautomerie begleitet sein. Für 2-XH-substituierte Pyridine liegt dieses Tautomeriegleichgewicht auf Seiten der Pyridonform, wenn $\text{X} = \text{O}$, auf Seiten der Pyridinform, wenn $\text{X} = \text{NH}$ oder CH_2 . Durch Methylierung in Gegenwart einer Base wird auch für $\text{X} = \text{NH}$ bzw. CH_2 die Pyridonform erreichbar.



Pyridonsysteme kennt man auch von zahlreichen Ringanellierungen an Pyridin, 2-Amino- und 2-Hydrazinopyridin [79]. Ein weiteres Beispiel hierfür wird in Kap. B 6 vorgestellt.

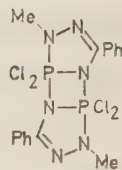
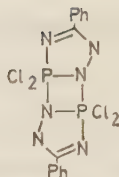
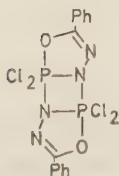
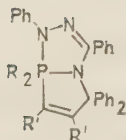
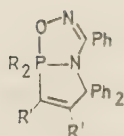
NMR-Spektren und Struktur:

Tabelle 9:

Verb.	R ¹	R ²	$\delta^1\text{H}(\text{R}^1)$	$J_{\text{PH}}(\text{R}^1)$	$\delta^1\text{H}(\text{R}^2)$	$J_{\text{PH}}(\text{R}^2)$	$\delta^{31}\text{P}$	Vers.
<u>33</u>	Ph	Ph					48.0	37
<u>34</u>	Me	Ph	1.98(d)	13.3			7.8	38
<u>35</u>	Me	Me	1.88(d)	13.1			39.2	39
<u>36</u>	Me	NMe ₂	1.97(d)	15.3	2.53(d)	13.9	37.1	40
<u>37</u>	NMe ₂	NMe ₂			2.50(d)	14.5	40.0	41
<u>38</u>	OMe	OMe	3.67(d)	14.3			52.5	42
<u>39</u>			2.47(d)	13.2	3.04(m) ⁺		34.2	43
<u>40</u>							29.4	44
<u>41</u>			4.13(m) ⁺⁺				28.5	45

LM:CDCl₃, die Äthylenprotonen ergeben Multipletts: 33⁺ bzw. 36⁺⁺ Hz breit.

Angesichts von $\delta^{31}\text{P}$ -Werten von 28 bis 52 besteht am Phosphorancharakter der Verb. 33-41 kein Zweifel. Bei gleichem R zeigen diese Verbindungen gegenüber den 1.2-Diphenyl[1.3.2 λ^5]oxazaphospholo[2.3-b][1.3.2 λ^5]benzooxazaphospholen 1-12 (vgl. Tabellen 5 und 6) eine im Betrag unterschiedliche Hochfeldverschiebung ihrer ^{31}P -NMR-Signale. Die größte Verschiebungsdifferenz findet man für $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ mit $\delta^{31}\text{P} = 29.7$, die kleinste für $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{NMe}_2$ mit $\Delta\delta^{31}\text{P} = 4.0$. Ein solcher Effekt wird auch bei anderen bicyclischen Phosphoranen beobachtet, die sich gleichfalls hauptsächlich im Wechsel eines endocyclischen, axialen O- gegen einen N-Liganden unterscheiden:



$\delta^{31}\text{P}$: $\text{R}' = \text{CO}_2\text{Me}$ [81]

34.5	(R = Me)	62.4	52.2	65.7	63.0
30.0	(R = Ph)	48.0	[75]	[20]	[20]

Die spektroskopische Äquivalenz der Reste R in den ^1H -NMR-Spektren der bicyclischen Verb. mit $\text{R}^1 = \text{R}^2$, sowie die Beträge der PCH-, PNCH- bzw. POCH-Kopplungen weisen auf eine meridionale Struktur der Verb. 33-38 hin. Diese wird zudem noch bei 33-37 von der Polaritätsregel her favorisiert.

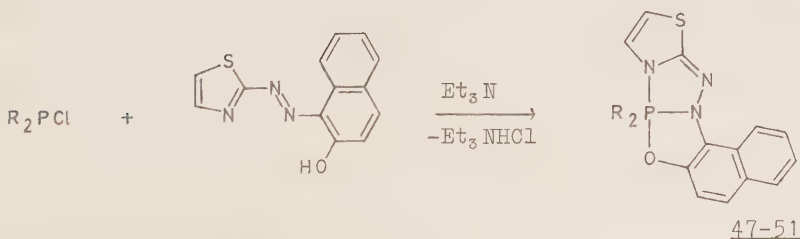
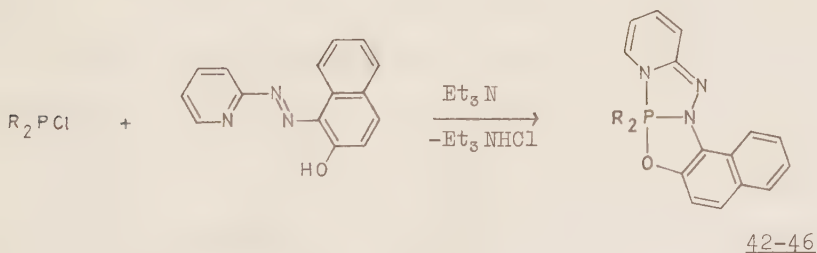
Das ^1H -NMR-Spektrum der tricyclischen Verb. 39 entspricht voll denen der analogen Verb. 10 und 28. Deshalb gelten bezüglich der in Lösung vorliegenden Struktur die dort gemachten Ausführungen (vgl. Kap. B 2.2 und B 3).

Das ^1H -NMR-Spektrum von Verb. 41 zeigt für die vier Dioxaphospholprotonen ein asymmetrisches Multiplett, das sich auch bei hohen Temperaturen (180°C in o-Dichlorbenzol) nicht ändert. Für 41 (und wohl auch für 40) wird daher ein axial-äquatorialer Dioxaphospholanring mit facialem Bicyclus angenommen. In diesem Fall ist das Argument des axial-äquatorialen Fünfringeinbaus für die Struktur ausschlaggebend, da beide Strukturalternativen, die faciale wie die meridionale, mit ON dieselbe Achsenbesetzung aufweisen.

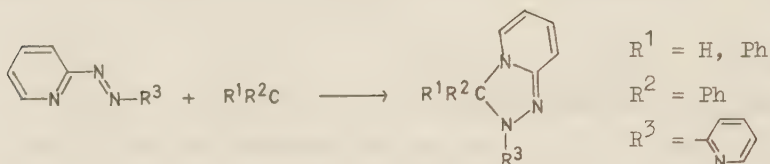
B 6 Umsetzungen mit 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) und
1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol (TAN):
 Naphth[1"2":4'5'] [1.3.2λ⁵]oxazaphospholo[2'3':3.2]
 [1.2.4.3λ⁵]triazaphospholo[4.5-a]pyridine bzw.
 [4.5-b]thiazole

Darstellung:

PAN und TAN sind wie das Benzil-mono-(2-pyridyl)hydrazon in der analytischen Chemie häufig eingesetzte, dreizählige Chelatliganden. Bei gleicher Zusammensetzung ihrer Siebenerketten unterscheiden sie sich von diesem im wesentlichen nur in der Stellung des aciden Protons und damit zusammenhängend in der Verteilung der Doppelbindungen. So bildet bei PAN und TAN die heteroaromatische CN-Bindung mit der Azogruppierung das Heterodiensystem. Beide Chelatliganden werden in gewohnter Weise mit Chlorphosphinen umgesetzt; es entstehen dabei die Naphth[1"2":4'5'] [1.3.2λ⁵]oxazaphospholo [2'3':3.2] [1.2.4.3λ⁵]triazaphospholo[4.5-a]pyridine 42-46 bzw. [4.5-b]thiazole 47-51:



Im Rahmen der [4+1]-Cycloaddition an den δ^3 Phosphor stellen die Pyridinazo- und die Thiazolazogruppierung neue Heterodiene dar (vgl. Kap. E 1). Für die Pyridinazogruppierung konnte ihre Eignung als Dienkomponente schon in einer [4+1]-Cycloaddition an Carbene nachgewiesen werden [82]:



NMR-Spektren und Struktur:

Tabelle 10:

Verb.	R	$\delta^1\text{H(R)}$	$J_{\text{PH}}(\text{R})$	$\delta^1\text{H(4)}$	$J_{\text{PH}}(4)$	$\delta^1\text{H(5)}$	$J_{\text{PH}}(5)$	$J_{\text{HH}}(4,5)$	$\delta^{31}\text{P}$
<u>42</u>	Ph								44.0
<u>43</u>	Me	1.67(d)	13.2						35.2
<u>44</u>	NMe ₂	2.46(d)	13.9						36.9
<u>45</u>	OPh								59.1
<u>46</u>	OMe	3.52(d)	14.4						48.6
<u>47</u>	Ph			6.00(dd)	1.0	5.83(dd)	1.4	4.3	45.8
<u>48</u>	Me	1.66(d)	13.0	6.02(dd)	1.5	5.60(dd)	1.5	4.4	34.9
<u>49</u>	NMe ₂	2.48(d)	15.1	5.56(dd)	1.5	5.85(dd)	2.3	4.4	37.6
<u>50</u>	OPh			6.70(dd)	1.2	5.73(dd)	4.2	4.2	54.8
<u>51</u>	OMe	3.58	14.7	6.68(dd)	1.0	5.95(dd)	3.5	4.4	49.0

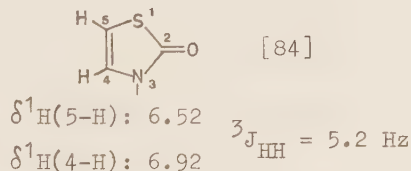
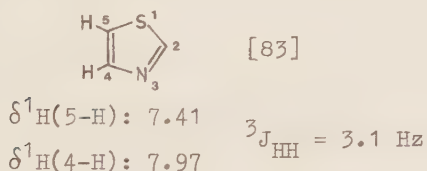
LM: CDCl₃

Versuche: 46-55

Die Pentakoordination des Phosphors in den Verb. 42-51 wird wiederum durch die Hochfeldverschiebung ihrer ^{31}P -NMR-Signale belegt.

Die beiden freien Substituenten R am Phosphor ergeben in den ^1H -NMR-Spektren der Verb. 42-51 Dubletts. Aus den Beträgen der PR-Kopplung und der spektroskopischen Äquivalenz der beiden Substituenten folgt für die Verb. 42-51 die meridionale Struktur.

Die beiden olefinischen Thiazolprotonen bilden mit dem Phosphor ein ABX-Spinsystem. Die Zuordnung ihrer Signale erfolgt gemäß dem Thiazol und dem Thiazolon:

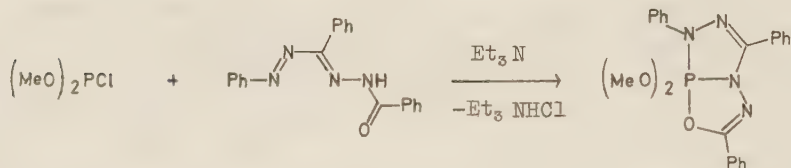


Das 4-Proton absorbiert jeweils bei tieferem Feld. Die Verschiebung dieses Protons sollte auf einen Wechsel der Reste R am Phosphor empfindlicher reagieren als das weiter entfernte 5-Proton. Die größte Verschiebungsdifferenz für (4-H) beträgt 0.7 Einheiten, für (5-H) nur 0.35 Einheiten. Die olefinische cis-Kopplung liegt mit 4.2-4.4 Hz zwischen den Werten beim Thiazol und Thiazolon. Die PNCH-Kopplung ist außerordentlich klein (1.0 - 1.5 Hz) und kleiner (in einem Fall gleich) als die um eine Bindung weiterreichende PNCCH-Kopplung (1.4-4.2 Hz). Der gleiche Effekt ist bei PCH- und PCCH-Kopplungen hinlänglich bekannt (vgl. Kap. B 8, B 9.1).

B 7 Umsetzung mit 1-Benzoyl-5-phenyl-3-phenylformazan
 4.4-Dimethoxy-1.3.6-triphenyl[1.2.4.3 λ^5]triazaphospholo[3.4-b][1.3.4.2 λ^5]oxadiazaphosphol

Darstellung:

Eine siebengliedrige Kette gleicher Funktionalität bilden auch die Acylformazane. Eines davon, das 1-Benzoyl-5-phenyl-3-phenylformazan, reagiert mit $(\text{MeO})_2\text{PCl}$ zum 4.4-Dimethoxy-1.3.6-triphenyl[1.2.4.3 λ^5]triazaphospholo[3.4-b][1.3.4.2 λ^5]oxadiazaphosphol 52.



52

(Versuch 56)

Auch die $-\text{N}=\text{N}-$ - Gruppierung stellt ein bislang bei [4+1]-Cycloadditionen an den δ^3 Phosphor noch nicht umgesetztes Heterodien dar (vgl. Kap. E 1).

NMR-Spektren und Struktur:

Die ^{31}P -Verschiebung von 43.1 in CDCl_3 und das Dublett in ^1H -NMR-Spektrum von 52 für beide OMe-Liganden bei 3.75 mit $J_{\text{POCH}} = 14.5$ Hz sprechen für ein Phosphoran mit meridionalem Bicyclus.

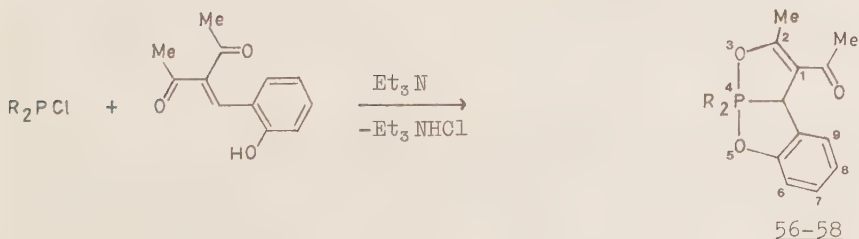
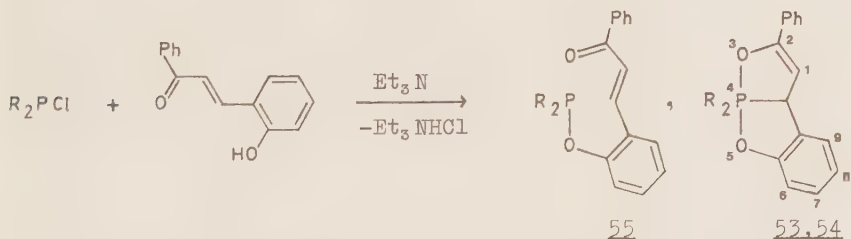
B 8

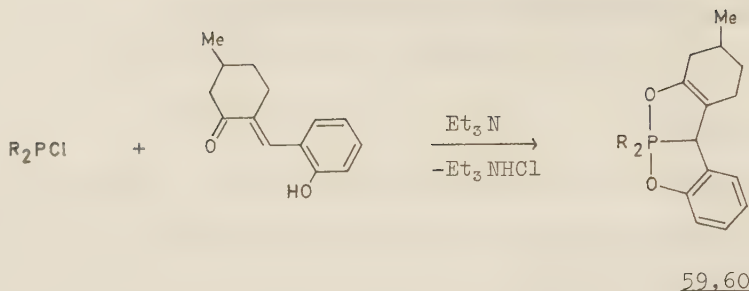
Umsetzungen mit Salicylidenketonen:

9bH-[1.2λ⁵]oxaphospholo[2.3-b][1.2λ⁵]benzooxaphosphole

Darstellung:

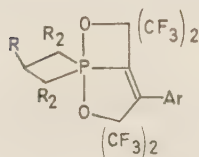
In den bisher beschriebenen Umsetzungen wurden ω-funktionelle, siebengliedrige Heterodiene eingesetzt, die an den Positionen A und Y entweder beide Male Sauerstoff (B 2-4) oder je einmal Sauerstoff und Stickstoff aufwiesen (B 5-7). Die Position B war dabei stets mit Stickstoff besetzt. Einen Wechsel an dieser Position, nämlich Kohlenstoff für Stickstoff, bringen die Kondensationsprodukte von Ketonen mit Salicylaldehyd. Drei dieser Salicylidenketone, das Salicylidenacetophenon, -acetylaceton und -3-methylcyclohexanon werden mit Chlorphosphinen in gewohnter Weise umgesetzt. Mit Ausnahme von Versuch 59 (Verb. 55) werden dabei die 9bH-[1.2λ⁵]oxaphospholo[2.3-b][1.2λ⁵]benzooxaphosphole 53, 54 und 56-60 gebildet:





^{31}P -NMR-Spektren:

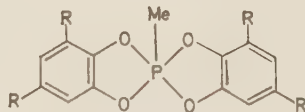
Eine ^{31}P -Verschiebung von -129.5 ist eine typische Phosphitverschiebung und zeigt damit das Ausbleiben der [4+1]-Cycloaddition bei Verb. 55 an (vgl. $\text{C}_2\text{O}_2\text{POPh}$: $\delta^{31}\text{P} = -128.1$ [66]). Das Signal bleibt auch erhalten, wenn die Probe einige Zeit erhitzt wird. Die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte der übrigen Verbindungen liegen am Tieffeldrand des für Phosphorane typischen Bereichs und lassen daher die Pentakoordination des Phosphors nicht von vornherein ersehen. Allerdings kennt man von ähnlich substituierten Phosphoranen ähnliche Tieffeldverschiebungen. Der Phosphorancharakter dieser Produkte ist im ersten Fall durch eine Röntgenstrukturbestimmung, im zweiten durch das ^1H -NMR-Spektrum abgesichert:



$$\delta^{31}\text{P} = -30 \text{ [85]}$$

$$\text{R} = \text{Me}$$

$$\text{Ar} = \text{p-Br-C}_6\text{H}_4$$



$$\delta^{31}\text{P} = -3.0 \text{ [86]}$$

$$\text{R} = \text{t-Bu}$$

Die Tieffeldverschiebung um rund 18 Einheiten beim Ph/Me-Austausch (53 → 54, 56 → 57 und 59 → 60) ist für Phosphorane mit OOC-Restsstitution erwartet (vgl. Kap. D 2.1). Keineswegs sind die Verschiebungen mit der Beteiligung einer δ^4 Phosphor-Betainstruktur zu deuten, da ein Lösungsmittelwechsel keine (signifikante) Veränderung ergibt (vgl. Tabelle 11):

$\delta^{31}\text{P}$ (54) in CH_3CN : -9.0

$\delta^{31}\text{P}$ (58) in CH_3CN : -5.5

^1H -NMR-Spektren und Struktur:

Den konkreten Beweis für die Phosphoranstruktur der Produkte 53, 54, 56 und 57 liefern die ^1H -NMR-Spektren ⁺(Daten: Tabelle 11). Die beiden Protonen des Oxaphospholrings der Verb. 53 und 54 ergeben mit dem Phosphor ein ABX-Spinsystem. Die Zuordnung ihrer Signale gelingt beim Vergleich mit den Verb. 56 und 57, wo das 1-Proton durch eine Acetylgruppe ersetzt ist. Die PCCH- ($= J_{\text{PH}}(1)$) sind dabei etwa doppelt so groß wie die PCH-Kopplungen ($= J_{\text{PH}}(9b)$). Die beiden phosphorständigen Me-Gruppen in 54 und auch in 57 sind infolge der Asymmetrie am C-Brückenkopf inäquivalent.

Aus den vicinalen HH-Kopplungen kann mit Hilfe der Karplus-Formel der Diederwinkel zu 65°C für 53 bzw. 60°C für 54 abgeschätzt werden. Das entspricht einem weitgehend planaren Oxaphospholring. Der Benzooxaphospholring kann wegen des tetraedrischen C-Brückenkopfes damit freilich nicht mehr in der gleichen Ebene

⁺ Für 59 und 60 wird trotz des Fehlens auswertbarer ^1H -NMR-Spektren aufgrund ähnlicher $\delta^{31}\text{P}$ -Werte auf einen analogen Reaktionsverlauf geschlossen.

Tabelle 11:

Verb.	R	$\delta^1\text{H}(\text{R})$	$J_{\text{PH}}(\text{R})$	$\delta^1\text{H}(\text{R})$	$\delta^1\text{H}(\text{9b})$	$J_{\text{PH}}(\text{9b})$	$\delta^1\text{H}(1)$	$J_{\text{PH}}(1)$	$J_{\text{HH}}(1, 9\text{b})$	$\delta^1\text{H}(2)$	$J_{\text{PH}}(2)$	$J_{\text{HH}}(2, 9\text{b})$	$\delta^{31}\text{P}$	Vers.
<u>53</u>	Ph			4.63(dd)	24.6	5.96(dd)	41.0	1.6					11.0	57
		2.00(d)	15.8											
<u>54</u>	Me	1.27(d)	13.8	4.10(dd)	23.0	5.75(dd)	39.4	2.3					-8.8	58
<u>55</u>		4.02(m)	+	++		++							-129.5	59
<u>56</u>	Ph			4.80(dq)	23.7	2.28(d)				2.22(d)		1.7	13.6	60
<u>57</u>	Me	2.05(d)	15.8	4.38(dq)	24.2	2.37(s)				2.13(d)		1.4	-4.3	61
		1.37(d)	14.0											
<u>58</u>		4.07(d)	15.1	3.90(dq)	11.9	2.35(s)				2.30(dd)	0.7	1.5	-5.2	62
<u>59</u>	Ph	+++											14.2	63
<u>60</u>	Me	+++											-4.0	64

LM: CH_2Cl_2 , bei 58: CDCl_3

+ Multipliettbreite: 28 Hz;

++ vermutlich infolge Überlagerung nicht sichtbar

+++ ^1H -NMR-Spektren infolge von Verunreinigungen und Überlagerung nicht auswertbar

liegen; der Bicyclus muß daher längs der PC_{9b} -Bindung geknickt sein. Das läßt erwarten, daß die aufgrund der Polaritätsregel günstigere meridionale Anordnung hin zur facialen leicht verzerrt ist. Diese Verzerrung wird auch an den beiden Me-Gruppen in 54 und 57 deutlich: eine Me-Gruppe zeigt höheren axialen Charakter, ersichtlich an der stärkeren Abschirmung der Protonen und an der kleineren PCH-Kopplung. (Im Anschluß an die Spektren- und Strukturdiskussion der Verb. 53-60 werden allgemein axiale und äquatoriale Kopplungen am Phosphor verglichen.)

Auch für das tricyclische 58 wird der Phosphorancharakter erst durch das ^1H -NMR-Spektrum eindeutig belegt. Die 2-Methylgruppe und das 9b-Proton bilden mit dem Phosphor ein A_3BX -Spinsystem. Die vier Äthylenprotonen des Dioxaphospholrings sind äquivalent und ergeben ein Dublett. Diese Äquivalenz kann nur erreicht werden, wenn in Lösung rasche BPR-Übergänge unter Beteiligung meridionaler und facialer Strukturen stattfinden (vgl. BPR-Schema, Kap. B 2.2). Dafür spricht auch die bei -40°C beobachtete Signalverbreiterung. In diesem BPR-Gleichgewicht dürfte die faciale Form überwiegen. Dementsprechend wird für 58 ein J_{PCH} -Wert gefunden, der viel kleiner ist als für 53, 54, 56 und 57 mit äquatorialer PCH-Kopplung. Reine axiale PCH-Kopplungen sind noch kleiner (vgl. Kap. B 9.1). Dasselbe gilt auch für die POCCH-Kopplung ($= J_{\text{PH}}(2)$), die hier 0.7 Hz beträgt, bei 56 und 57, wo sie eine axiale Kopplung wäre, nicht mehr beobachtet wird.

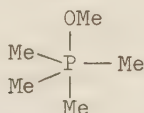
Salicylidenacetylaceton bildet mit Ph_2PCL , Me_2PCL und $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ } \end{array} \text{PCL}$ ein Phosphoran, Salicylidenacetophenon dagegen nur mit Ph_2PCL und Me_2PCL . Das Ausbleiben der Cycloaddition mit $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ } \end{array} \text{PCL}$ (Verb. 55)

liegt vermutlich in einem Zusammenspiel zweier Faktoren begründet: der Herabsetzung der Nucleophilie des δ^3 Phosphors durch die Alkoxysubstitution und durch den Fünfringeinbau [87] und der im Vergleich zum Acetylaceton geringeren Elektrophilie beim Acetophenon an der Position B, dem mutmaßlichen Ziel des nucleophilen Angriffs.

Vergleich axialer und äquatorialer Phosphorkopplungen:

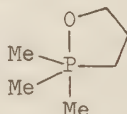
Die Kopplung des trigonal-bipyramidalen Phosphors mit dem Kern eines Substituenten hängt erheblich von dessen Lage ab. Für PCH-Kopplungen kann dies besonders gut anhand der Methyl- ^1H -Signale zweier Alkoxytetraalkylphosphorane gezeigt werden:

bei -80°C [9]:



	J_{PCH}	$\delta^1\text{H}$
axial:	5	-0.25
äquat.:	14	0.95

bei -120°C [10]:



	J_{PCH}	$\delta^1\text{H}$
	4.4	0.49
	14.9	1.67

Auch für die PF-, PC-, POCH und PNCH-Kopplung findet man bei axialer Lage des Substituenten kleinere Werte als bei äquatorialer Lage.

Die kleineren Beträge für die axialen Kopplungen sind gut vereinbar mit den gängigen Vorstellungen vom Bindungszustand an einem trigonal-bipyramidalen Zentrum. Danach haben axiale Bindungen geringeren s-Charakter. Nach dem Fermi-Kontakt-Modell ist aber der s-Anteil bestimmend für die Größe einer Kopplung.

nJ_{PX}	axial	äquatorial
$^1J_{PF}$	550-800 [88,89]	800-1050 [88,89]
$^1J_{PC}$	0 [10]	113.5 [10]
$^3J_{POCH}$	3- 11 [9,28,57,90,91]	13- 15 [28,90,91, vgl. Tab. 5,8,9,10]
$^3J_{PNCH}$	5.5 [92]	10- 15 [67, vgl. Tab. 5,8,9,10]

Neben den Unterschieden in den PCH-Kopplungen zeigen die beiden Alkoxytetraalkylphosphorane eine Hochfeldverschiebung der axialen Methylsignale gegenüber den Äquatorialen um jeweils 1.2 Einheiten. Dies wird als Folge einer höheren Elektronendichte in den Axialpositionen interpretiert. Eine solche Hochfeldverschiebung ist auch bei 58 am 9b-Signal mit 0.9 (56) bzw. 0.5 (57) festzustellen.

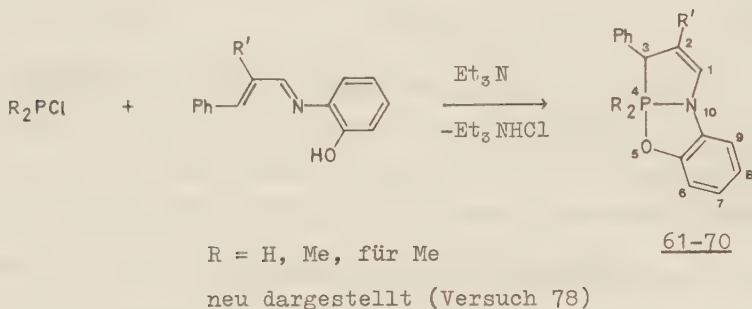
B 9 Umsetzungen von Zimtaldehyd-o-hydroxyanilen

B 9.1 mit Phosphinig- bzw. Phosphorigsäurechloriden:
 3H-3-Phenyl[1.2 λ^5]azaphospholo[2.1-b]
 [1.3.2 λ^5]benzooxazaphosphole

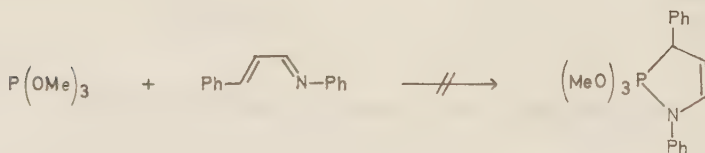
Darstellung:

ω -Hydroxy-funktionelle Heterodiene mit Kohlenstoff als Anfangs-

glied der Kette stellen die Schiffischen Basen aus Zimtaldehyd bzw. α -Methylzimtaldehyd mit o-Aminophenol dar. Ihre Umsetzungen mit Phosphinig- bzw. Phosphorigsäurechloriden führen in glatter Reaktion zu den 3H-3-Phenyl[1.2 λ^5]azaphospholo[2.1-b][1.3.2 λ^5]benzooxazaphospholen 61-70:



Wie entscheidend die intramolekulare Hilfestellung beim Cycloadditionsschritt ist, zeigt das Ausbleiben der Reaktion zwischen P(OMe)_3 und Zimtaldehydanil auch nach 24 stündigem Erhitzen in Benzol auf 80°C:



^{31}P -NMR-Spektren:

Eine durchschnittliche ^{31}P -Verschiebung von 20 beweist die Pentakoordination des Phosphors für 61-63 und 63-68. Die Brenzkatechin- bzw. Glykolverbindungen 64, 65, 69 und 70 zeigen gegenüber den Dimethoxyverbindungen 63 und 68 eine Tieffeldverschiebung um 20-25 Einheiten. Eine Tieffeldverschiebung in dieser Größenordnung beim $(\text{MeO})_2/\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -Austausch ist für den δ^5 Phosphor

typisch (vgl. Kap. D); bei Phosphaten ist sie deutlich geringer.

¹H-NMR-Spektren und Struktur:

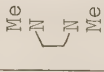
Die drei Protonen am Azaphospholring der Verb. 61-65 ergeben mit dem Phosphor ein ABCX-Spinsystem. Die Signalzuordnung für das 2-Proton gelingt leicht beim Vergleich mit den 2-methylsubstituierten Verb. 66-70, die im Bereich zwischen 5 und 6 Einheiten keine Absorptionen zeigen. Das 3-Proton besitzt dieselbe Umgebung wie das 9b-Proton von 53 und 54 (vgl. Tab. 11, Kap. B 8). Die Signale zwischen 3.3 und 4.1 werden daher dem 3-Proton zugeschrieben. Das 1-Proton ist ein α -ständiges Enaminproton, das in keinem Fall beobachtet wird. Der Erwartungsbereich für ein solches Proton liegt zwischen 5.7 und 8.0 und fällt damit mit dem Absorptionsbereich aromatischer Protonen zusammen.

Bei den Verb. 66-70 mit R = Me liegt für die Substituenten in 1-, 2- und 3-Stellung ein AB₂CX-Spektraltyp vor. Das 1-Proton wird auch hier nicht beobachtet. Außer der PCH-Kopplung bei 68 und 69 sind die Kopplungen nicht mehr aufgelöst und bewirken lediglich eine Signalverbreiterung.

Das (3-C)-Atom stellt ein Asymmetriezentrum dar. Infolgedessen sind die Liganden R am Phosphor inäquivalent und ergeben für 62, 63, 67 und 68 zwei Dubletts, für 65 und 70 Multipletts.

Die kleinen PCH- und PCCH-Kopplungen bei 61 und 62, bzw. die Signalbreiten bei 66 und 67 weisen auf die axiale Lage von (3-C) hin und somit auf die meridionale Struktur der Verbindungen. Diese entspricht auch der Polaritätsregel. Umgekehrt zeigen die wesent-

Tabelle 12:

Verb.	R	R'	$\delta^1\text{H(R)}$	$J_{\text{PH(R)}}$	$\delta^1\text{H(3)}$	$J_{\text{PH(3)}}$	$\delta^1\text{H(2)}$	$J_{\text{PH(2)}}$	$J_{\text{HH(2,3)}}$	$J_{\text{HH(1,3)}}$	$J_{\text{HH(1,2)}}$	$\delta^{31}\text{P}$	Vers.
<u>61</u>	Ph	H			3.92(ddd)	2.4	5.62(ddd)	16.1	3.2	< 1	6.4	22.5	65
<u>62</u>	Me	H	2.02{d} 1.37{d}	11.2 11.2	3.33(ddd)	5.6	5.50(ddd)	12.0	2.7	2.7	6.0	18.5	66
<u>63</u>	OMe	H	3.55{d} 3.20{d}	13.6 13.4	3.81(ddd)	21.5	5.41(ddd)	32.2	2.6	2.7	6.1	18.6	67
<u>64</u>		H			3.93(ddd)	17.7	5.14(ddd)	42.0	2.6	2.2	6.0	-7.2	68
<u>65</u>		H	3.63(m)		4.12(ddd) ++	13 ⁺	5.10(ddd)	40.2	2.8	2.5	6.4	-4.7	69
<u>66</u>	Ph	Me			3.57(m)	5 ⁺	1.65(m)	3.5 ⁺				23.8	70
<u>67</u>	Me	Me	1.77{d} 1.38{d}	11.9 11.4	2.88(m)	8 ⁺	1.58(m)	5 ⁺				20.9	71
<u>68</u>	OMe	Me	3.50{d} 3.27{d}	14.0 13.0	3.58(m)	20.8	1.58(m)	6 ⁺				19.4	72
<u>69</u>		Me			3.79(m)	17.0	1.50(m)	5 ⁺				-8.0	73
<u>70</u>		Me	3.76(m)		+++		1.55(m)					-6.3	74
<u>71</u>		H	2.50(d) 2.85(m)	10.8	3.88(ddd)	16.6	5.10(ddd)	35.3	2.4	2.6	6.0	17.9	75

LM: für 61, 62, 66, 67: CH₂Cl₂, für alle übrigen: CDCl₃

+ Signalbreite [Hz]; ++ eine Signalhälfte verdeckt; +++ Signal vollständig verdeckt.

lich größeren PCH- und PCCH-Kopplungen bei den Verb. 63-65 und 68-70 die äquatoriale Lage von (3-C) an, was hier in Übereinstimmung mit der Polaritätsregel eine faciale Struktur bedeutet.

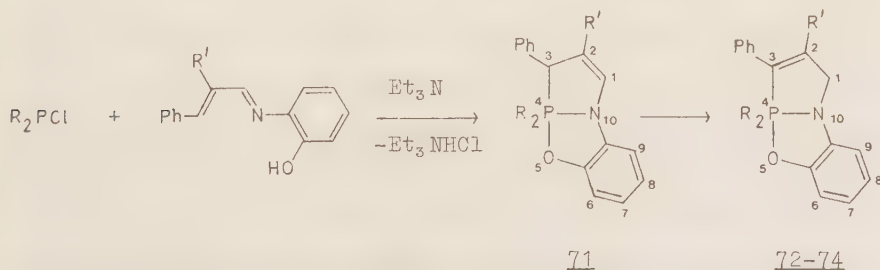
B 9 Umsetzungen von Zimtaldehyd-o-hydroxyanilen

B 9.2 mit Phosphorigsäure-bisamidchloriden:

1H-3-Phenyl[1.2λ⁵]azaphospholo[2.1-b][1.3.2λ⁵]
benzooxazaphosphole

Darstellung:

Mit aminsubstituierten Chlorphosphinen reagiert Zimtaldehyd- bzw. α-Methylzimtaldehyd-o-hydroxyanil zu den 1.3-prototropen 1H-3-Phenyl[1.2λ⁵]azaphospholo[2.1-b][1.3.2λ⁵]benzooxazaphospholen 72-74. In einem Fall konnte im Rohprodukt auch die nicht umlagerte 3H-Form (Verb. 71) nachgewiesen werden. Nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur oder auch nach kurzem Erhitzen in CH₃CN auf 80°C war die Umwandlung in die 1H-Form vollständig:



NMR-Spektren und Struktur:

Tabelle 13:

Verb.	R	R'	$\delta^1\text{H}(\text{R})$	$J_{\text{PH}}(\text{R})$	$\delta^1\text{H}(2)$	$J_{\text{PH}}(2)$	$\delta^1\text{H}(1)$	$J_{\text{PH}}(1)$	$J_{\text{HH}}(1,2)$	$\delta^{31}\text{P}$
<u>72</u>		Me N N Me	2.25(d)	12.5	6.90(dt)	45.4	3.82(dd)	4.8	2.4	21.5
		H	2.96(m)	19 +						
<u>73</u>	Me ₂ N	Me	2.53(d)	13.8	1.89(dt)	1.7	3.78(dq)	8.0	0.7	18.6
<u>74</u>		Me N N Me	2.25(d)	12.0	1.73(dt)	2.7	3.75(dq)	5.9	0.7	18.6
		Me	3.08(m)	20 +						

LM: CDCl₃, +Signalbreiten der Äthylenprotonensignale in Hz
Versuche: 75-77.

Die ³¹P-Verschiebungen bestätigen die Pentakoordination des Phosphors in den Produkten 71-74.

Die 1.3-Prototropie folgt aus der Analyse der ¹H-NMR-Spektren und aus einer an 74 vorgenommenen Strukturbestimmung. So ergeben die drei Protonen am Azaphosphorring der nicht umgelagerten Verb. 71 mit dem Phosphor ein ABCX-Spektrum entsprechend den Verb. 61-65 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 12). Bei 72 bilden die beiden 1-ständigen Protonen mit R und dem Phosphor ein A₂BX-, bei 73 und 74 ein A₂B₃X-Spinsystem.

Die Äquivalenz der beiden N-Methylgruppen bei 71, 72 und 74 ist sowohl mit einer meridionalen Struktur als auch mit einem mobilen BPR-Gleichgewicht zwischen dieser und der facialen Struktur erklärbar. Nur die letztere Möglichkeit läßt aber so große PCCH-Kopplungen zu, wie sie bei 71 und 72 auftreten, und auch dann nur

wenn die faciale Form die überwiegende Gleichgewichtsform bildet (vgl. $J_{PH}(2)$ in Tabelle 12).

In Übereinstimmung mit den spektroskopischen Resultaten zeigt auch die Röntgenstrukturanalyse für 74 eine faciale Struktur. Eine Diskussion dieser Struktur erfolgt in Kap. G 3.3.

Im Vergleich zur tricyclischen Verb. 74 zeigt die bicyclische Verb. 73 größere PNCH-Kopplungen ($J_{PH}(R)$ und $J_{PH}(1)$), sowie eine kleinere PCCCH-Kopplung ($J_{PH}(2)$). Dies deutet auf eine (im Gleichgewicht überwiegende) meridionale Struktur für 73 hin, bei der die PNCH- äquatoriale Kopplungen sind, die PCCH- eine axiale Kopplung ist.

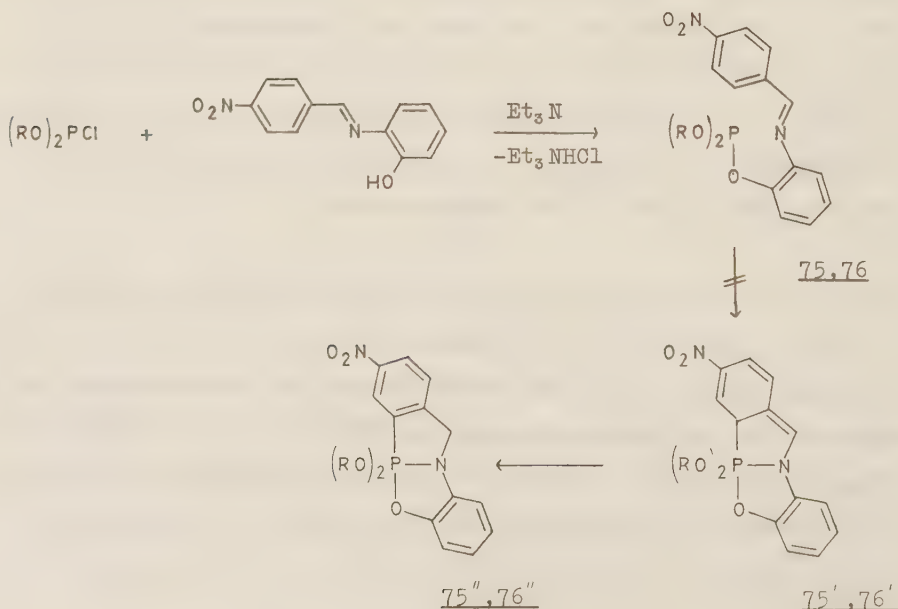
Ob sich auch bei 73 die spektroskopischen und die röntgenographischen Strukturaussagen decken werden, wird eine noch in Arbeit befindliche Strukturbestimmung ergeben. Diese Struktur ist auch insofern recht interessant, da hier weder vom Fünfringeinbau noch von der Polaritätsregel her eine Bevorzugung einer bestimmten Struktur zu erkennen ist. Die meridionale Alternative hat axial-äquatorial angeordnete Fünfringe mit O und C als Achsenatome; die faciale zeigt gleichfalls eine axial-äquatoriale Anordnung der Fünfringe mit jeweils N als Achsenatome.

Die Ursache für die bei 72-74 beobachtete Prototropie läßt sich nicht eindeutig angeben. Am sinnvollsten erscheint noch folgende sterische Argumentation: in der 3H-Form stehen die Substituenten am Phosphor und am (3-C)-Atom ekliptisch zueinander. Die sterische Hinderung zwischen ihnen ist bei α -verzweigten Substituenten (NMe_2) natürlich größer als bei Me oder OMe. In der 1H-Form wird dagegen eine An-

ordnung erreicht, in der die 3-Phenylgruppe auf Lücke zu den Substituenten R am Phosphor steht. Diese Überlegung gilt insbesondere für die meridionale Anordnung.

B 10 Umsetzungen mit p-Nitro-benzaldehyd-o-hydroxyanil:
o-(Methylenamino)phenylphosphite

Bei der intramolekularen [4+1]-Cycloaddition von PAN und TAN an den 6³Phosphor fungiert die heteroaromatische CN-Doppelbindung als Teil des Diens (vgl. Kap. B 6). Dies läßt danach fragen, ob auch eine aromatische CC-Doppelbindung dazu imstande ist. Eine derartige Diengruppierung mit endständiger OH-Gruppe enthält das p-Nitro-benzaldehyd-o-hydroxyanil. Es wird in der üblichen Weise mit Chlorphosphinen umgesetzt:



Wie aus den ^{31}P -Verschiebungen der Tabelle 14 sofort zu ersehen ist, bleibt die Reaktion auf der Substitutionsstufe stehen. Auch ein längeres Erhitzen der Proben ändert daran nichts.

Tabelle 14:

Verb.	R	$\delta^1\text{H}(\text{R})$	$J_{\text{PH}}(\text{R})$	$\delta^{31}\text{P}$	Vers.
<u>75</u>	Me	3.60(d)	9.5	-138.6	79
<u>76</u>	Ph			-127.2	80

LM: CDCl_3 ; H: verdeckt

Obgleich durch eine 1.3-H-Wanderung ein allem Anschein nach stabiles Phosphoran (75'', 76'') entstehen könnte (vgl. Verb. 63), bleibt die intramolekulare Cycloaddition bei 75 und 76 aus. Der Verlust der Aromatizität im nichtumgelagerten Phosphoran (75', 76') bedeutet hier eine nicht überwindbare Energiebarriere.

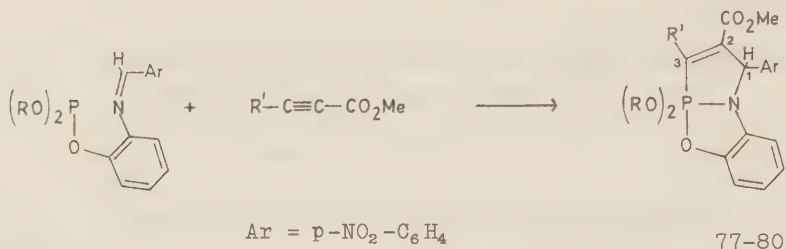
Dafür bieten die beiden o-(Methylenamino)phenylphosphite 75 und 76 Gelegenheit die in B 1 vorgestellte [2+2+1]-Dreikomponentenaddition als intramolekulare Variante zu verwirklichen. Auf die mechanistischen Vorstellungen wird in Kap. E 2 eingegangen.

B 10.1 Addition von Acetylenen an o-(Methylenamino)phenylphosphit:
 $1\text{H}-[1.2\lambda^5]\text{azaphospholo}[2.1-\text{b}][1.3.2\lambda^5]\text{benzooxazaphosphole}$

Darstellung:

In siedendem Benzol reagieren 75 und 76 mit äquimolaren Mengen

Acetylendicarbonsäuredimethylester in 3-4 Stunden, mit Propiol-säuremethylester in 48 Stunden zu den 1H -[1.2 λ^5]azaphospholo [2.1-b][1.3.2 λ^5]benzooxazaphospholen 77-80 ab:



NMR-Spektren:

Tabelle 15:

Verb.	R	R'	$\delta^1\text{H(R)}$	$J_{\text{PH}}(\text{R})$	$\delta^1\text{H(1)}$	$J_{\text{PH}}(1)$	$\delta^1\text{H(2)}$	$\delta^1\text{H(3)}$	$\delta^{31}\text{P}$
<u>77</u>	Me	CO ₂ Me	3.94(d) 3.78(d)	14.0 14.2	5.53(d)	12.3	3.57(s)	3.88(s)	39.5
<u>78</u>	Ph	CO ₂ Me			5.98(d)	12.1	3.82(s)	4.11(s)	49.2
<u>79</u>	Me	H	3.85(d) 3.72(d)	13.7 13.6	5.43(dd) ⁺	10.3	3.63(s)	7.22(dd) ⁺⁺	35.2
<u>80</u>	Ph	H			5.67(dd) ⁺	10.6	3.67(s)		40.4

LM: CDCl₃; $^+J_{\text{HH}}(1,3) = 1.8 \text{ Hz}$ (79) bzw. 1.7 Hz (80)

$^{++}J_{\text{PH}}(3) = 19.0 \text{ Hz}$; Versuche 81-84.

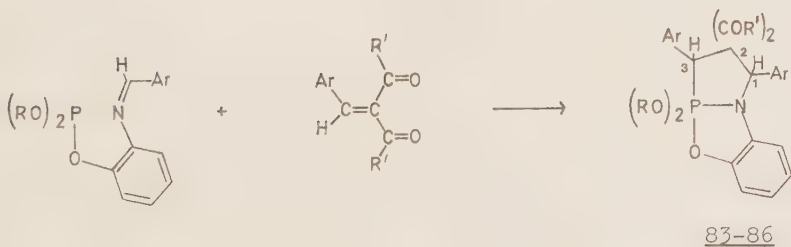
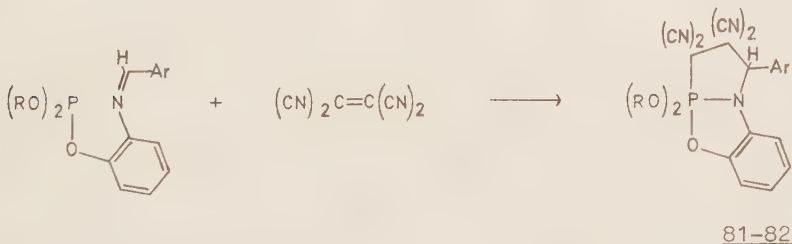
Die Liganden R am Phosphor sind infolge der Asymmetrie am (1-C)-Atom inäquivalent. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen daher bei 77 und 79 zwei MeO-Dubletts. R = H bildet mit (1-H) und dem Phosphor ein ABX-System, wobei sein Signal bei 79 zwischen aromatischen Absorptionssignalen aufscheint, bei 80 von diesen verdeckt ist. Die in

der Formel wiedergegebene Additionsrichtung des Propiolsäureesters wird durch die J_{HH} -Werte von 1.8 (79) und 1.7 (80) gestützt. Sie passen eher auf allylische als auf vicinale Kopplungen, die sie bei umgekehrter Additionsrichtung wären.

B 10.2 Addition von Olefinen an o-(Methylenamino)phenylphosphit:
 1H-2.3-dihydro[1.2λ⁵]azaphospholo[2.1-b]
 [1.3.2λ⁵]benzooxazaphosphole

Darstellung:

Mit Tetracyanäthylen setzen sich die Phosphite 75 und 76 spontan bei 0°C um. Die Umsetzung mit p-Nitro-benzylidenen benötigt bei 80°C in Benzol rund 48 Stunden:



NMR-Spektren:

Tabelle 16:

Verb.	R	R'	$\delta^1\text{H}(\text{R})$	$J_{\text{PH}}(\text{R})$	$\delta^1\text{H}(1)$	$J_{\text{PH}}(1)$	$\delta^1\text{H}(2)$	$\delta^1\text{H}(3)$	$J_{\text{PH}}(3)$	$\delta^{31}\text{P}$	Ver
<u>81</u>	Me		4.16(d) 4.00(d)	14.8 15.3	5.57(d)	4.4				45.8	85
<u>82</u>	Ph				+					50.6	86
<u>83</u>	Me	OMe	3.72(d) 3.67(d)	14.2 14.0	5.65(d)	13.7	3.78(s) 3.35(s)	3.93(d)	21.0	39.3	87
<u>84</u>	Ph	OMe			5.86(d)	14.0	3.71(s) 3.38(s)	4.36(d)	22.6	46.4	88
<u>85</u>	Me	Me	3.78(d) 3.67(d)	13.9 13.2	5.58(d)	14.6	2.23(s) 1.73(s)	4.17(d)	21.8	38.3	89
<u>86</u>	Ph	Me			5.80(d)	15.0	2.25(s) 1.78(s)	4.60(d)	22.4	45.1	90

LM: CDCl_3 ; + (1-H)-Signal verdeckt

Die phosphorständigen Liganden R sind auch hier diastereotop. Eine (1H,3H)-Kopplung bei 83-86 wird nicht beobachtet, was gegen eine vicinale Anordnung dieser beiden Protonen spricht und damit die angegebene Additionsrichtung bestätigt.

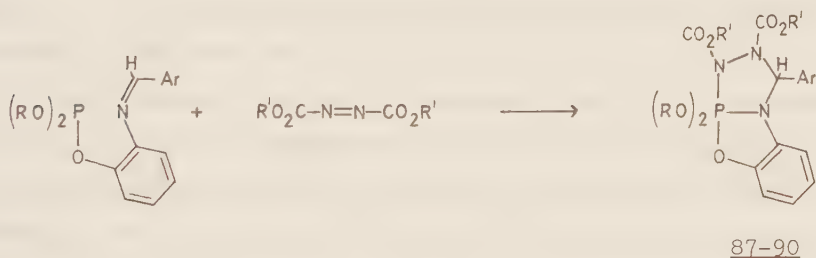
Aufgrund zweier Asymmetriezentren besteht für 83-86 die Möglichkeit der Diastereomerenbildung. Diese wird, wie aus Spektren ersichtlich ist, entweder gar nicht oder nur in einem spektroskopisch nicht mehr beobachtbaren Maße genutzt. An einem Molekülmodell kann demonstriert werden, daß die beiden Ar-Reste sich auf unterschiedlichen Seiten des Azaphosphorl rings leichter unterbringen lassen als auf einer Seite. Für 83-86 wird daher eine solche trans-Stellung der beiden Ar-Reste angenommen.

B 10.3 Addition von Azoverbindungen an o-(Methylenamino)phenylphosphit:

1H-2.3-dihydro[1.3.2λ⁵]benzooxazaphospholo[2.3-c]
[1.2.4.3λ⁵]triazaphosphole

Darstellung:

Auch Azodicarbonsäureester setzen sich in Benzol bei 80°C nach 48 Stunden mit den Phosphiten 75 und 76 um:



NMR-Spektren:

Tabelle 17:

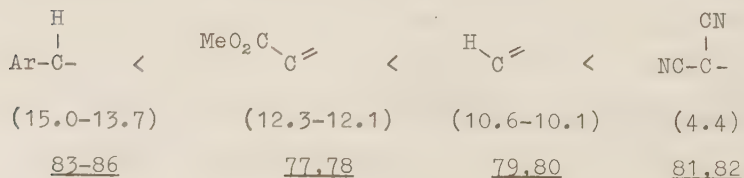
Verb.	R	R'	$\delta^1\text{H(R)}$	$J_{\text{PH}}(\text{R})$	$\delta^1\text{H}(\alpha\text{-H})$	$\delta^1\text{H}(\beta\text{-H})$	$^3J_{\text{HH}}$	$\delta^{31}\text{P}$	Vers.
<u>87</u>	Me	Et	3.90(d) 3.88(d)	15.7 15.1	4.33(q) 4.25(q)	1.28(t) 1.03(t)	6.8 6.8	50.5	91
<u>88</u>	Ph	Et			4.25(q) 4.18(q)	1.21(t) 1.18(t)	6.9 6.9	63.6	92
<u>89</u>	Me	CH ₂ Ph	3.79(d)	14.5	5.31(s) 5.20(s)			51.0	93
<u>90</u>	Ph	CH ₂ Ph			5.16(s) 5.06(s)			61.3	94

LM: CDCl₃

Die Substituenten R am Phosphor sind natürlich auch bei diesen Verbindungen infolge des asymmetrischen (1-C)-Atoms inäquivalent. Allerdings ist die ^1H -Verschiebungsdifferenz bei den MeO-Dubletts von 87 sehr klein, bei 89 wird sie Null. Das 1-Proton wird in keinem Fall beobachtet.

Strukturen der Verb. 77-90:

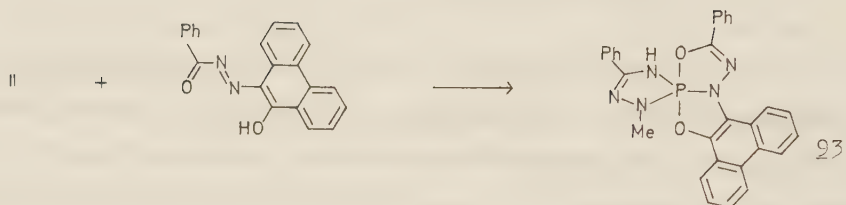
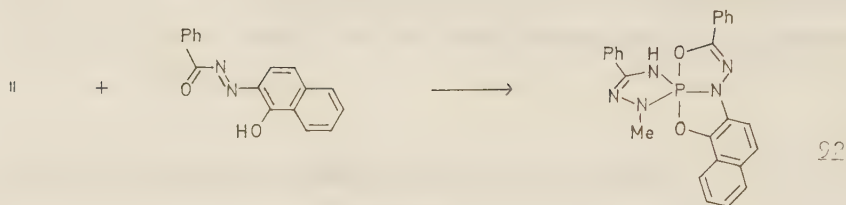
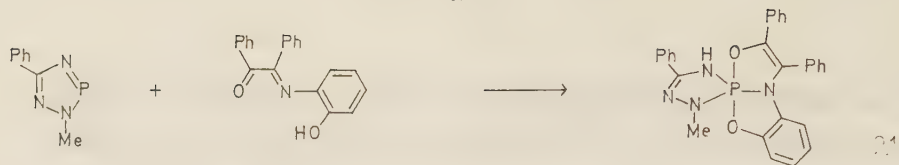
Der Phosphorancharakter der Verb. 77-90 wird durch $\delta^{31}\text{P}$ -Werte zwischen 35 und 63 Einheiten, sowie durch die ^1H -NMR-Spektren zweifelsfrei belegt. Für die Verb. 77-86 mit Kohlenstoff in 3-Stellung sollte aufgrund der Polaritätsregel die faciale Strukturalternative die günstigere sein. Die ^1H -TT-Spektren von 77 zeigen ab -45°C eine zunehmende Signalverbreiterung. Für 77 (und wohl auch 78-86) muß daher in Lösung ein bei Normaltemperatur rasches BPR-Gleichgewicht zwischen der facialen und der meridionalen Form angenommen werden. Die Lage dieses Gleichgewichts sollte sich für die einzelnen Verbindungen anhand der PNCH-Kopplungen ($= J_{\text{PH}}(1)$) grob abschätzen lassen. Bei facialer Anordnung ist diese Kopplung eine axiale Kopplung und sollte daher relativ klein sein, bei meridionaler ist sie eine äquatoriale Kopplung und sollte größer sein. Auf die 77-86 angewandt, läßt sich so eine Reihe mit wachsendem Gewicht der facialen Struktur am BPR-Gleichgewicht angeben (die Verbindungen werden dabei durch ihr (3-C)-Atom charakterisiert, der PNCH-Kopplungsbereich ist in Klammern gesetzt):



Für die Triazaphosphole 87-90 fehlen die J_{PNCH} -Werte. Da aber ein C/N-Austausch in der Position 3 die meridionale Form begünstigt, sollten sie in dieser Reihe ganz links erwartet werden dürfen, also weitgehend meridional vorliegen.

B 11 Addition von ω -Hydroxy-heterodienen an ein
1.2.4.3 λ^3 -Triazaphosphol

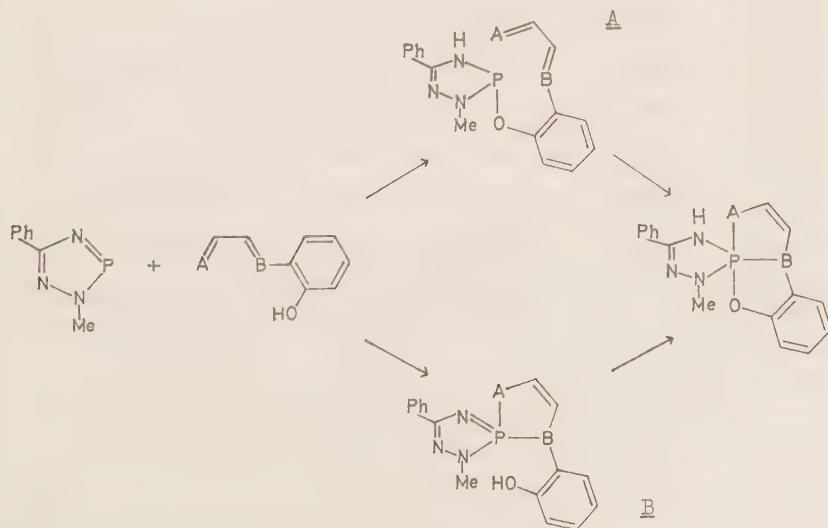
Das in B 1 - 10 vorgestellte, erfolgreiche Syntheseprinzip für bicyclisch-kondensierte Phosphorane setzt sich aus einer Substitution und einer Cycloaddition zusammen, wobei die Cycloaddition als [4+1]- oder als [2+2+1]-Variante realisiert werden kann. Als sicher kann dabei angenommen werden, daß die Substitution zuerst abläuft (vgl. B 2.1, B 8 und B 10). Sollen anstelle von Substitutions- auch Additionsreaktionen zu bicyclisch-kondensierten Phosphoranen führen, so bedeutet dies für den Phosphor, daß seine Ausgangskoordination von 3 nach 2 gesenkt werden muß. Eine solche 6². λ^3 -Phosphorverbindung stellt u.a. das 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol dar, das mit einigen der bereits bekannten ω -Hydroxy-heterodienen umgesetzt wird. In einer Kombination einer 1.1- und 1.2- (bzw. auf die Bezifferung des Triazaphosphols bezogen, 3.3- und 3.4-)Addition entstehen dabei die tricyclischen Phosphorane 91-98:



Reaktionsablauf:

Oxidative oder 1.1-Additionen an den δ^2 Phosphor eines Fünfrings sind nur von der Halogenaddition an das 2-Methyl-5-phenyl-1.2.3 λ^3 -triazaphosphol her bekannt [20]. Ansonsten dominiert beim Di- und auch beim Triazaphosphol klar die 1.2-Reaktivität [93,94]. Dagegen sind 1.1-Additionen bei offenkettigen und bei Sechsringverbindungen des zweifachkoordinierten Phosphors geläufig und oft gegenüber der 1.2-Addition bevorzugt [95,96].

Da beide Additionen sicher nicht gleichzeitig ablaufen, kann die Bildung von 91-98 auf zwei Wegen erfolgen, je nachdem welche Addition zuerst stattfindet. Dabei würde im einen Fall eine Zwischenstufe mit dreifach-, im anderen Fall eine mit vierfachkoordiniertem Phosphor durchlaufen. Freilich legt die geringe Neigung des Triazaphosphols zu 1.1-Reaktionen von vornherein die erstgenannte Alternative nahe. Für sie spricht auch, daß die Reaktion auf Partner mit einer phenolischen OH-Gruppe beschränkt ist und mit Diacetyl-mono-benzoylhydrazon ausbleibt, obwohl sie zu einem Produkt gleicher Art führen könnte (vgl. Kap. B 3).



Am Beispiel der Umsetzung mit Benzil-mono-o-hydroxyanil konnte die Zwischenstufe ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Dazu wurden CH_2Cl_2 -Lösungen der Komponenten im NMR-Rohr in übereinanderliegenden Schichten eingefroren. Sobald beim Auftauen die Reaktion einsetzt, tritt intermediär ein Signal bei -93.5 auf, das sicher der Formel A zuzuordnen ist (das Phenol-additionsprodukt absorbiert bei -90 [97]). Der 1.2-Addition folgt dann als zweiter Reaktionsschritt eine intramolekulare [1+1]-Cycloaddition, die so rasch abläuft, daß A normalerweise nicht in Erscheinung tritt.

NMR-Spektren:

Tabelle 18:

Verb.	$\nu_{\text{NH}}[\text{cm}^{-1}]$	$\delta^1\text{H}(\text{NMe})$	$J_{\text{PH}}(\text{NMe})$	$\delta^{31}\text{P}$	Vers.
<u>91</u>	3300	3.72(d)	7.8	30.2	95
<u>92</u>	3250	3.63(d)	7.7	18.8	96
<u>93</u>	3170	3.52(d)	7.0	19.5	97
<u>94</u>	3150	3.13(d)	8.8	32.0	98
<u>95</u>	3140	3.42(d)	8.3	36.0	99
<u>96</u>	3370	3.68(d)	6.2	9.7	100
<u>97</u>	3200	3.35(d)	8.2	26.4	101
<u>98</u>	3220	3.43(d)	6.5	27.2	102

LM: für 91, 92, 95 und 96 Pyridin, für die übrigen CDCl_3

Die beiden Protonen des Thiazolrings in 95 geben ein ABX-Spektrum:
 $\delta^1\text{H}(5) = 6.2(\text{dd})$, $J_{\text{PH}}(5) = 2.5 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}}(4.5) = 4.5 \text{ Hz}$, 4H ist verdeckt (vgl. dazu B 6).

Das Proton am Brückenkopf-C in 96 liefert ein Doppelquartett:
 $\delta^1\text{H}(9\text{b}) = 4.47(\text{dq})$, $J_{\text{PH}}(9\text{b}) = 5.8 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}}(2,9\text{b}) = 0.7 \text{ Hz}$
 $\delta^1\text{H}(2) = 2.15(\text{d})$, $\delta^1\text{H}(1) = 2.28(\text{s})$ (vgl. dazu B 8).

Die drei Protonen am Azaphospholring in 97 zeigen ein ABCX-Spektrum:
(1-H) ist verdeckt, $\delta^1\text{H}(2) = 5.23(\text{ddd})$, $J_{\text{PH}}(2) = 37.0 \text{ Hz}$,
 $J_{\text{HH}}(1,2) = 6.0 \text{ Hz}$, $\delta^1\text{H}(3) = 3.78(\text{ddd})$, $J_{\text{PH}}(3) = 16.8 \text{ Hz}$,
 $J_{\text{HH}}(1,3) = 1.7 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}}(2,3) = 2.8 \text{ Hz}$.

Für R = Me, Verb. 98, ergibt sich ein AB₃CX-Spektrum:

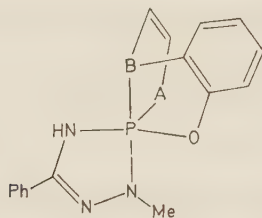
(1-H) ist verdeckt, $\delta^1\text{H}(2) = 1.42$, $\delta^1\text{H}(3) = 4.33(\text{d})$, $J_{\text{PH}}(3) = 22.0 \text{ Hz}$, alle übrigen Kopplungen sind nur als Verbreiterung erkennbar (vgl. dazu B 9.1).

Struktur:

Die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte belegen die Pentakoordination des Phosphors in 91-98. Angesichts des niedrigen Wertes für 96 sei auf die 9bH-[1.2 λ^5]oxaphospholo[2.3-b][1.2 λ^5]benzooxaphosphole 57 und 58 verwiesen, für die ungeachtet noch niedrigerer Werte die Phosphoranatur nachgewiesen werden konnte (vgl. Kapl B 8).

Die kleine PCH-Kopplung von 5.8 Hz in 96 weist auf eine axiale CH-, die großen PCH-Kopplungen (16.8 und 22.0 Hz) in 97 bzw. 98 auf eine äquatoriale CH-Gruppe hin und damit auf die faciale Stellung des Bicyclus. Für sie sind zwei Stellungen des Triazaphospholrings zu unterscheiden. Die kleinen PNCH-Kopplungen (von 6.5

bis 8.8 Hz) deuten darauf hin, daß überwiegend jene mit axialer N-Methylgruppe vorliegt:



C

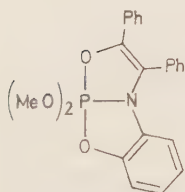
Reaktionen

Der Einbau des Phosphors in einen Fünfring und, wie sich zeigt, noch mehr in ein Bicyclooctangerüst stabilisiert die Pentakoordination. Die sonst für Phosphorane charakteristischen Reaktionen, in denen die Koordinationszahl auf 4 zurückgeht, sollten, solange das Ringgerüst erhalten bleibt, weniger erwartet werden, dafür aber Reaktionen, die unter Beibehaltung (Substitutionsreaktionen) oder unter Erhöhung der Koordinationszahl verlaufen (Additionsreaktionen).

C 1

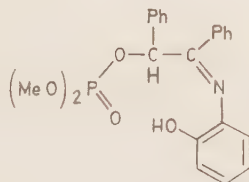
Hydrolyse

Nur in seltenen Fällen verläuft die Hydrolyse cyclischer Phosphorane unter Ringerhaltung [90,98]. Weitaus häufiger wird Ringöffnung beobachtet [98], so auch bei den bicyclisch-kondensierten Phosphoranen: 7 und 18 nehmen 1 mol H_2O auf und ergeben den Dimethylphosphorsäureester des Benzoin-o-hydroxyanils (99) bzw. den Diphenylphosphinsäureester des Acetoin-benzoylhydrazons (100).



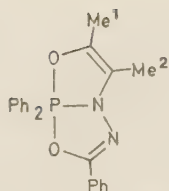
7

+

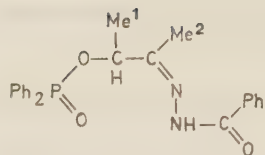


99

(Versuch 103)



18



100

(Versuch 104)

Die Reaktion wird wahrscheinlich durch eine Addition der H₂O-Molekel an den Phosphor eingeleitet und führt unter Protonenübertragung zur Öffnung beider Ringe. Dabei bleibt ausschließlich die enolische PO-Bindung des Oxazaphosphorins erhalten. Die Struktur der Hydrolyseprodukte wird belegt durch $\delta^{31}\text{P}$ -Werte von -6.2 (99) und -29.5 (100), sowie durch die ^1H -NMR-Spektren. So ist in 99 ein asymmetrisches C-Atom entstanden, weswegen die MeO-Gruppen nicht mehr äquivalent sind. In 100 bildet Me¹ mit dem Proton und dem Phosphor ein A₃ BX-Spektrum.

^1H -NMR-Daten in DMSO:

99: $\delta^1\text{H}(\text{MeO}) = 3.30(\text{d})$, $J_{\text{POCH}} = 11.0 \text{ Hz}$

$\delta^1\text{H}(\text{MeO}) = 3.70(\text{d})$, $J_{\text{POCH}} = 11.0 \text{ Hz}$

$\delta^1\text{H}(\text{H}) = 5.53(\text{d})$, $J_{\text{POCH}} = 8.8 \text{ Hz}$

100: $\delta^1\text{H}(\text{Me}^1) = 1.45(\text{d})$, $J_{\text{HH}}(\text{H}, \text{Me}^1) = 6.3 \text{ Hz}$

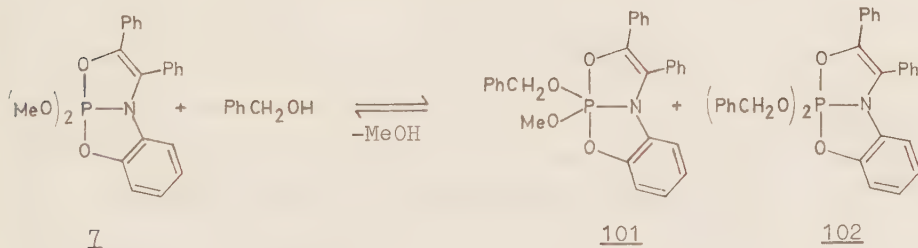
$\delta^1\text{H}(\text{Me}^2) = 2.05(\text{d})$,

$\delta^1\text{H}(\text{H}) = 4.98(\text{dq})$, $J_{\text{POCH}} = 8.3 \text{ Hz}$

C 2 Substitutionsreaktionen

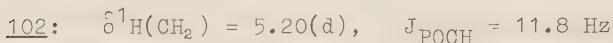
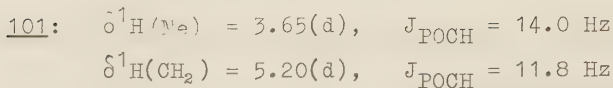
Substitutionsreaktionen an Oxyphosphoranen sind mit mehrwertigen Alkoholen in größerer Zahl bekannt [28,29,31,99], mit einem einwertigen Alkohol dagegen auf bislang zwei Beispiele beschränkt. So führt die MeO-Substitution durch Benzylalkohol bei einem Dioxaphosphol und bei einem Oxaphosphetan zu Gleichgewichtsgemischen von Ausgangsverbindung, teilweise und vollständig substituierten Produkten. Die Reaktion kann dabei durch Basen katalysiert werden [100].

Verb. 7 tauscht seine MeO-Gruppen langsam und glatt gegen Benzylalkohol aus. Bei Zugabe von 2 Äquivalenten PhCH₂OH/Pyridin zu einer benzolischen Lösung von 7 resultiert ein (33:48:19)-Gleichgewichtsgemisch von Ausgangsverbindung (7), Monosubstitutionsprodukt (101) und Disubstitutionsprodukt (102) (Versuch 105):

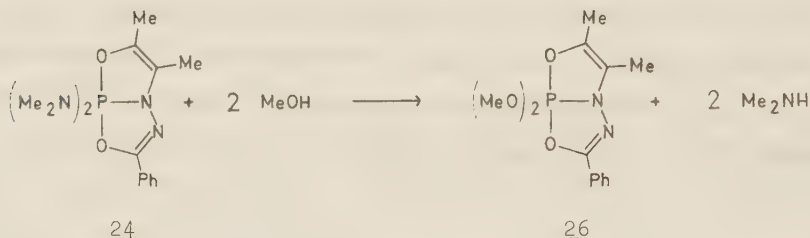


Bei Zugabe von 1 Äquivalent PhCH₂OH/Pyridin stellt sich das Gleichgewicht bei 50:37:13 ein (Versuch 106), zudem erfolgt seine Einstellung langsamer (vgl. Abb. 1). Ohne Pyridin reagiert 7 mit Benzylalkohol in vielfältiger Weise; die Substitution macht dabei kaum mehr als ein Viertel aus (Versuch 107).

^1H -NMR-Daten in Benzol ⁺:



Spirophosphorane mit einem freien NMe_2 -Liganden tauschen diesen gegen MeOH oder PhOH aus [101]. Ebenso lassen sich bei einem bicyclischen Phosphoran zwei NMe_2 -Liganden durch MeOH oder PhOH austauschen:



Bei der Umsetzung mit 1 oder 2 MeOH wird keine gemischtsubstituierte Verbindung beobachtet; es entsteht ausschließlich das Disubstitutionsprodukt 26 (Versuche 108, 109, vgl. Abb. 2).

Bei der Umsetzung mit 2 PhOH ist zwischenzeitlich auch die gemischtsubstituierte Verbindung nachweisbar (Versuch 110); mit 1 PhOH entsteht ein (5:1:4)-Gleichgewichtsgemisch von 24, Mono- und Disubstitutionsprodukt (Versuch 111). Insgesamt verläuft die Substitution mit Phenol schneller als mit Methanol.

⁺ Das ^{31}P -Spektrum zeigt nur ein Signal bei 41.0.

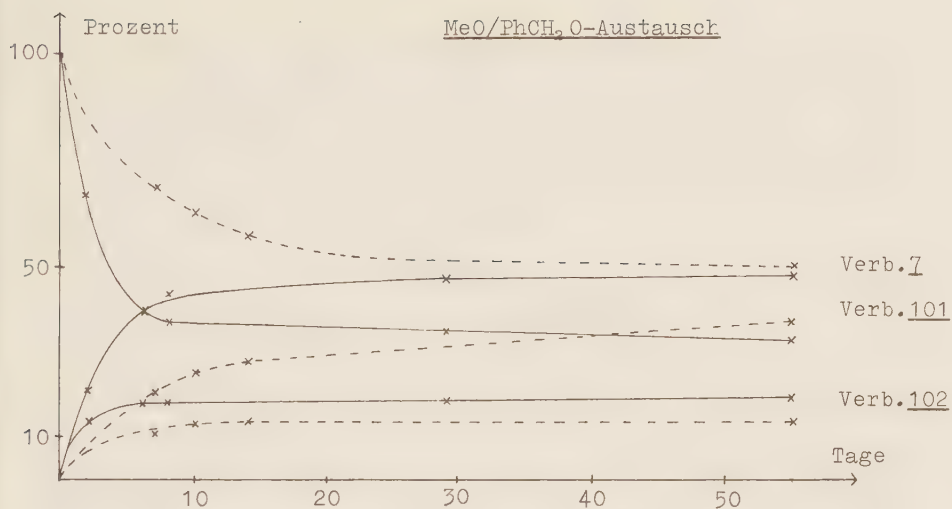


Abb. 1: — Substitution mit 2 PhCH₂OH (Vers. 105)
 --- Substitution mit 1 PhCH₂OH (Vers. 106)

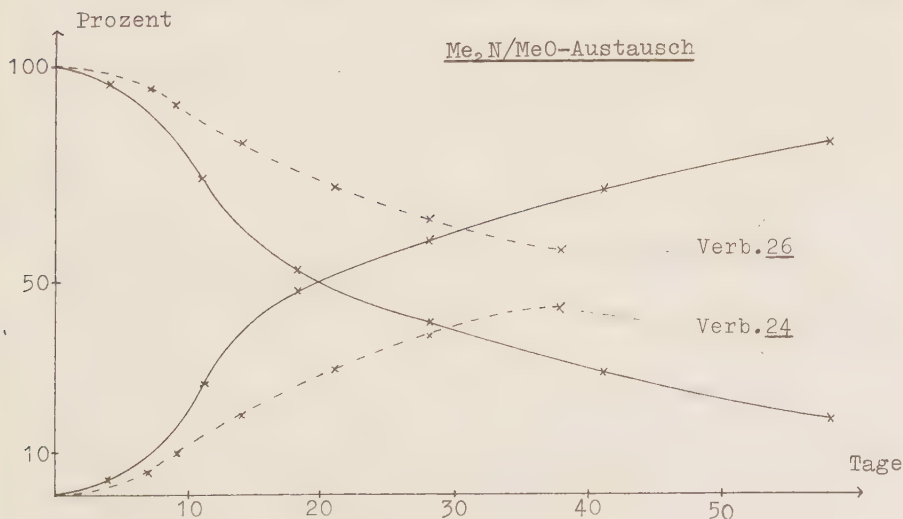
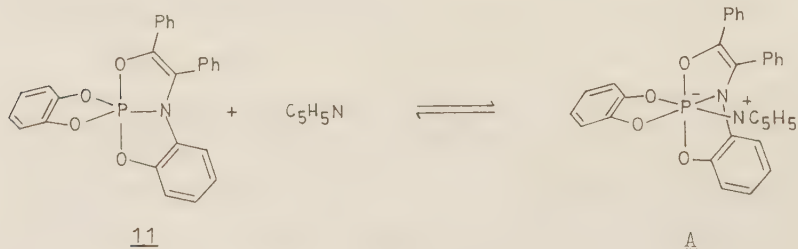


Abb. 2: — Substitution mit 2 MeOH (Vers. 108)
 --- Substitution mit 1 MeOH (Vers. 109)

Da sich, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, bestimmte Nucleophile (darunter MeO^- und PhO^-) an den $\delta^5\text{Phosphor}$ leicht anlagern lassen, wird vermutet, daß die Substitution durch eine Alkoholanlagerung eingeleitet wird.

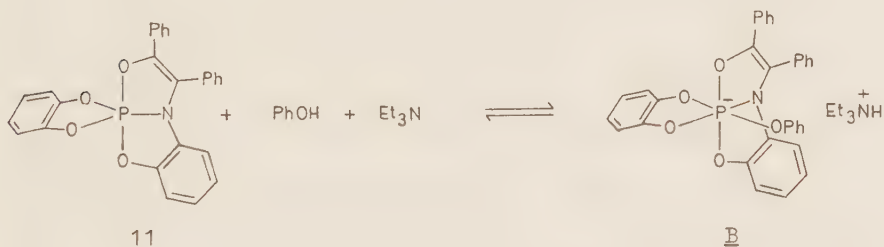
C 3 Additionsreaktionen

Als einziges der 1.2-Diphenyl[1.3.2 λ^5]oxazaphospholo[2.3-b][1.3.2 λ^5]benzooxazaphosphole 1-15 verändert das Brenzkatechyl-Derivat 11 seine ^{31}P -Verschiebung (16.2 in THF), wenn dem Solvens portionsweise kleine Mengen Pyridin zugesetzt werden (Versuch 112). Das Signal wird dabei zu hohem Feld hin verschoben; der höchste $\delta^{31}\text{P}$ -Wert wird mit 29.9 in reinem Pyridin gemessen. Dieses Verhalten deutet auf eine Pyridinaddition hin⁺. Für das Pyridinaddukt (A) wäre ein $\delta^{31}\text{P}$ -Wert von etwa 105 zu erwarten (vgl. Tabelle 19). In Pyridin steht (A) nur zu etwa 15%, in 0.8m THF-Lösung (nach Zugabe der äquimolaren Pyridinmenge: $\delta^{31}\text{P}$ = 17.2) gar nur zu 1% mit 11 im Gleichgewicht:



⁺ Pyridinadditionen, die zur Hexakoordination am Phosphor führen, sind außer an PF_5 und PCl_5 nur an einige Spirophosphorane bekannt [102,103].

Ebenso geht nur 11 mit PhOH/Et₃N (nicht mit einem allein) ein Additions-gleichgewicht ein (Versuch 113). Das Signal einer Lösung des äquimolaren Gemisches der Komponenten (1.0 molar) verschiebt sich dabei mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels zu höherem Feld. Dies deutet auf einen wachsenden Anteil des ⁶P-Phosphations (B) am Gleichgewicht hin und bekräftigt den Salzcharakter der rechten Gleichgewichtsseite:



LM	Benzol	THF	CH ₃ CN
Dielektr.Konst.	2.9	7.4	37.5
$\delta^{31}\text{P}$	57.8	61.2	77.8
⁶ P-Anteil	53 %	57 %	78 %

Für B wird dabei ein $\delta^{31}\text{P}$ -Wert von 95 angenommen, vgl. Tabelle 19 (Verb. 104).

Eine vollständige Addition anionischer Liganden an 11 und auch an 12 zu ⁶P-Phosphaten läßt sich mit ihren Alkalisalzen unter Zuhilfenahme eines Kryptanden erzielen:

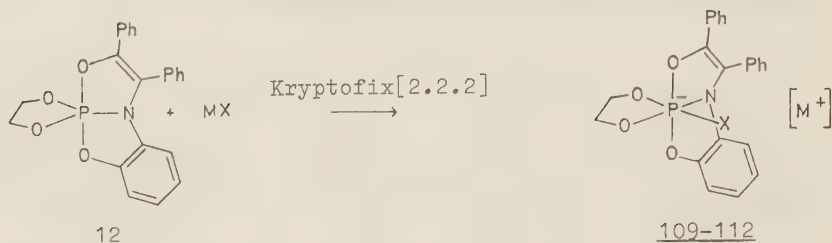
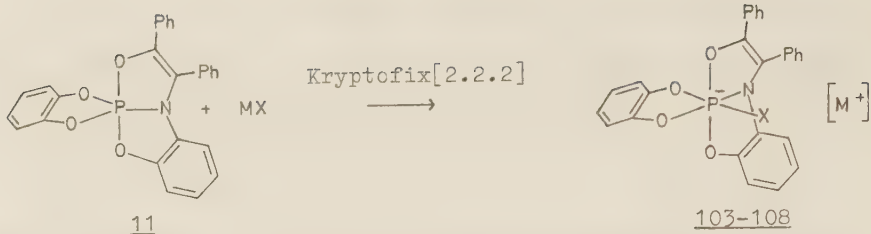


Tabelle 19:

M	X	Verb.	$\delta^{31}\text{P}$	Vers.	Verb.	$\delta^{31}\text{P}$	Vers.
K	F	<u>103</u>	93.0 ⁺	114	<u>109</u>	94.1 ⁺	120
Na	4-Me-C ₆ H ₄ O	<u>104</u>	96.2	115	<u>110</u>	96.0	121
Na	MeO	<u>105</u>	91.6	116	<u>111</u>	96.3	122
K	CH ₃ CO ₂	<u>106</u>	92.4	117		++	123
K	C ₄ H ₄ N	<u>107</u>	105.3	118	<u>112</u>	105.5	124
K	CN	<u>108</u>	115.0	119		++	125

+ $\delta^{19}\text{F}(\text{103}) = 37.0(\text{d})$, $J_{\text{PF}} = 720 \text{ Hz}$

$\delta^{19}\text{F}(\text{109}) = 30.5(\text{d})$, $J_{\text{PF}} = 695 \text{ Hz}$

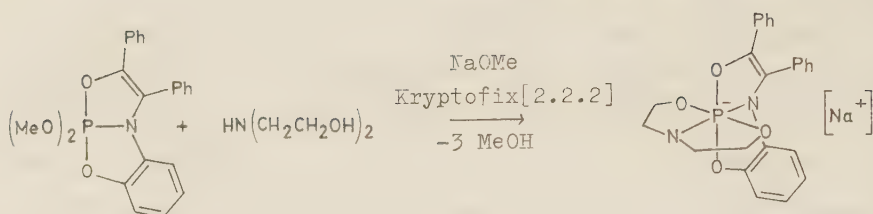
++ wegen rascher Zersetzung und Ausfällung kein Signal beobachtbar.

Die Hexakoordination des Phosphors in 103-112 wird durch die Hochfeldverschiebungen > 90 eindeutig belegt (vgl. Kap. D). Der besonders hohe Wert bei der KCN-Addition ist zugleich der erste Wert für ein Cyan- ^{66}P phosphat. Stabile Additionsprodukte bilden nur die beiden tricyclischen Phosphorane 11 und 12 mit drei Fünfringen. Die tricyclische Sechsringverbindung 8 wird durch Natriumkresolat genauso zersetzt, wie die beiden bicyclischen Phosphorane 6 und 7. Desgleichen werden 10 und 13, die einen über Stickstoff gebundenen Fünf- bzw. Vierring aufweisen, durch Natriumkresolat zersetzt (Versuche 126-130).

Wie für ihre pentakoordinierten Ausgangsverbindungen 11 und 12 besteht auch für die tricyclischen ^{66}P Phosphate 103-112 die Möglichkeit der meridionalen und facialen Bicyclusanordnung; für die letztere sind dabei drei Strukturisomere anschreibbar. Verwirklicht dürfte die meridionale Anordnung mit planarem Bicyclus sein. In der facialen Anordnung müßte nämlich das Bicyclengerüst bei der Hexakoordination noch stärker geknickt sein als bei der Pentakoordination.

Neben der direkten Addition von Nucleophilen an den ^{65}P Phosphor führt vor allem die Umsetzung monosubstituierbarer Spirophosphorane mit zweizähligen Liganden zur Hexakoordination [102,104,105].

Um diese auf entsprechende Weise auch bei bicyclischen Phosphoranen mit zwei substituierbaren Liganden zu erreichen, ist ein dreizähliger Ligand erforderlich. So führt die Umsetzung von 7 mit Diäthanolamin zu einem Produkt, dessen ^{31}P -Signal in CH_3CN bei 86.0 eindeutig den ^{66}P -charakter der Verbindung belegt.



7

113

(Versuch 131)

113 stellt die erste Verbindung mit zwei dreizähligen Liganden dar.

C 4 Stabilitätsvergleich zwischen mono-, spiro- und bicyclischen Phosphoranen

Die Pentakoordination wird gegenüber der Tetrakoordination begünstigt, wenn der Phosphor in einen kleinen Ring eingebaut wird. Durch einen zweiten, spirocyclisch angeordneten Ring wird dieser Effekt noch deutlich verstärkt (vgl. Tabelle 1). Daß auch zwei kondensierte Fünfringe die Pentakoordination am Phosphor stabilisieren, konnte in der vorliegenden Arbeit an nahezu 100 Beispielen aufgezeigt werden. Weitere Beispiele mit kondensierten Ringsystemen werden in Kap. F vorgestellt. Um den Stabilisierungseffekt eines bicyclisch-kondensierten Ringsystems auf den σ^5 Phosphor (grob) abschätzen zu können, werden in der folgenden Tabelle Bicyclophosphorane und entsprechend substituierte mono- und spirocyclische Phosphorane einander gegenübergestellt.

Tabelle 20:

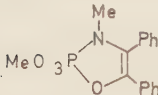
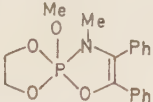
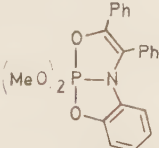
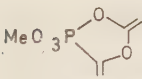
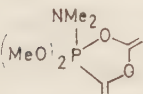
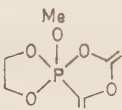
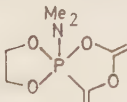
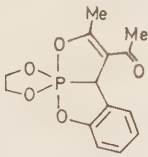
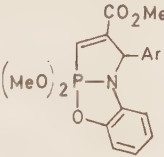
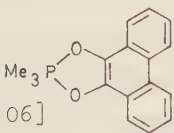
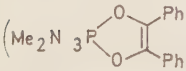
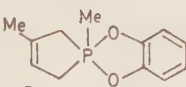
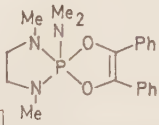
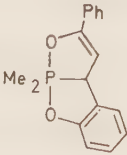
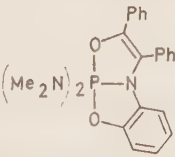
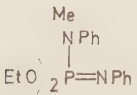
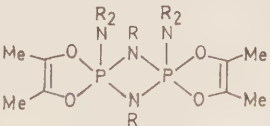
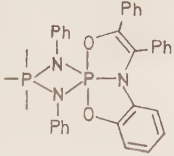
Monocyclisch	Spirocyclisch	Bicyclisch
 bis 120° stabil (¹H-, ³¹P-NMR) [67]		 Verb. <u>7</u> bis 190° sta bil (¹H-NMR)
 Zersetzung in 3-5 Tagen bei 60° [11] sofortige Zersetzung beim Erwärmen auf 60° [11] 	 geringe Zersetzung in 6 Tagen bei 60° [11] 	 Verb. <u>58</u> ohne erkennbare Zer- setzung aus heißem CH₃CN umkristallisierbar  Verb. <u>79</u>
 [106] im Gleichgewicht mit tetrakoordiniertem Betain (³¹P-NMR)  [21]	 [107] kein Gleichgewicht (³¹P-NMR)  [22]	 Verb. <u>54</u> kein Gleichgewicht (¹H-, ³¹P-NMR)  Verb. <u>5</u>
 liegt monomer vor [108]	 monomerisiert bei 25° R = SiMe₃ [71]	 Verb. <u>13</u> bei 25° übe Monate halt bar

Tabelle 20 zeigt, daß ein Bicyclo[3.3.0]octangerüst für die Penta-
takoordination am Phosphor sicher günstiger ist als ein einziger
Ring und nicht schlechter als zwei spirocyclisch angeordnete
Ringe.

Während beim $\text{o}^5\text{Phosphor}$ keine zusätzliche Stabilisierung durch
den dritten Fünfring der tricyclischen Phosphorane erkennbar wird,
ist er für die Stabilisierung des $\text{o}^6\text{Phosphors}$ entscheidend. Nur
die beiden tricyclischen Phosphorane 11 und 12 bilden stabile
Additionsverbindungen, nicht aber die gleichsubstituierten bi-
cyclischen Phosphorane 6 oder 7 (vgl. Kap. C 3).

An sich sollte der dritte Ring die Penta- und Hexakoordination
weiter stabilisieren. In der trigonalen Bipyramide muß er sich
aber entweder mit einer diäquatorialen Anordnung begnügen oder
er zwingt den Bicyclus in eine faciale, geknickte Lage und ver-
stößt damit zumeist gegen die Polaritätsregel (vgl. Verb. 8-15).
Im Oktaeder stehen dagegen für jeden Ring ein 90° -Bindungspaar
und für den Bicyclus eine koplanare Anordnung zur Verfügung, so
daß der Effekt des dritten Rings hier voll zur Geltung kommen
kann.

D Die ^{31}P -Verschiebung beim pentakoordinierten Phosphor

D 1 Verschiebungsbereich

$\delta^{31}\text{P}$ erweist sich als ein brauchbarer Indikator für die Koordinationszahl des Phosphors. Im allgemeinen nimmt die Abschirmung des Phosphors mit steigender Koordination zu. Beim zweifach-[109-111] und dreifach-[109,111] koordinierten Phosphor, d.h. solange ein freies Elektronenpaar die Koordination mitbestimmt, sind die Bereiche sehr breit und enthalten Fälle, die der allgemeinen Tendenz widersprechen. Der im Zusammenhang mit dieser Arbeit besonders interessierende Verschiebungsbereich der Pentakoordination erstreckt sich von -30[85] bis 189[112]. Damit kommt es freilich zu Überlappungen mit den Verschiebungsbereichen der Nachbarkoordinationen, wenn man auch deren seltene Extremwerte einschließt. So zeigen tetrakoordinierte Verbindungen vom Typ $\text{P}(\text{N}=\text{X})_4^+$ $\delta^{31}\text{P}$ -Werte bis 50 [113]; die niedrigste Verschiebung eines hexakoordinierten Phosphors liegt bei 78 [114]. Dagegen ist für die typischen Bereiche die Beziehung zwischen Verschiebung und Koordinationszahl durchaus verlässlich. Typisch für die Pentakoordination ist der Bereich zwischen 10 und 70, in dem mehr als 90% der bekannten Phosphorane absorbieren [115]. Der für die Tetrakoordinierung typische Bereich beginnt von 10 an feldabwärts, der für die Hexakoordination von 80 an feldaufwärts. Außerdem kann in Anbetracht regelmäßiger Substituenteneffekte der Erwartungswert meist viel genauer angegeben und die Phosphoranformulierung auch dann belegt werden, wenn $\delta^{31}\text{P}$ außerhalb oder am Rande des typischen

Phosphoranbereichs liegt. Dabei werden praktisch additive und nichtadditive Substituenteneffekte beobachtet. Zu den ersteren zählen der MeO/PhO- und der $(\text{AlkO})_2/\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O-}$ Austausch, zu den letzteren der Me/Ph- , der $\text{Me}_2/(\text{Me}_2\text{N})_2\text{-}$, der $\text{Ph}_2/(\text{Me}_2\text{N})_2\text{-}$ und der $(\text{Me}_2\text{N})_2/\text{MeNCH}_2\text{CH}_2\text{NMe-}$ Austausch.

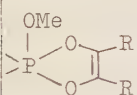
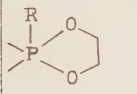
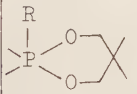
D 2 Der MeO/PhO- Austausch

Unabhängig von den übrigen Substituenten am Phosphor absorbieren Phenoxyphosphorane generell bei höherem Feld als entsprechende Methoxyphosphorane [115]. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Diphenoxyverbindungen wird eine Hochfeldverschiebung zwischen 5 und 13 Einheiten gegenüber den Dimethoxyverbindungen festgestellt (vgl. Tab. 5,10,15-17).

D 3 Der $(\text{AlkO})_2/\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O-}$ Austausch

Der Einsatz zweier acyclischer Alkoxyliganden durch einen Dioxaphospholanring ($n=2$) hat eine Tieffeldverschiebung des ^{31}P -Signals um 17-30 Einheiten zur Folge. Dagegen wird bei einem Dioxaphosphorinring ($n=3$) eine Tieffeldverschiebung um nur rund 3 Einheiten beobachtet.

Tabelle 21:

n	Verb.	$\delta^{31}\text{P}(\text{AlkO})_2$	$\delta^{31}\text{P}(\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O})$	Δ	Lit.
2	<u>7/12</u>	41.0	16.4	-24.6	diese Arbeit
	<u>25/30</u>	42.2	11.8	-30.4	
	<u>38/41</u>	52.5	28.5	-24.0	
	<u>63/65</u>	18.6	-4.7	-23.3	
	<u>68/70</u>	19.4	-6.3	-25.7	
	 R = Me R = Ph R = OEt	48.9	27.0	-21.9	[116]
		49.5	28.1	-21.4	
		50	27	-23	
	 R = Ph R = Me	36	19	-17	[29]
		25	8	-17	
3	<u>7/8</u>	41.0	37.6	-3.4	diese Arbeit
	 R = OEt R = Ph R = Me	70	66	-4	[29]
		52	49	-3	
		42	39	-3	

D 4

Der Me/Ph-Austausch

Beim Me/Ph-Austausch ist die Verschiebungsdifferenz Δ zwischen einem Phenyl- und dem entsprechenden Methylphosphoran von der Substitution am Phosphor abhängig. Sie steigt mit der Elektronegativitätssumme $\sum \chi$ der vier übrigen P-gebundenen Substituentenatome um durchschnittlich 6 Verschiebungseinheiten je Elektronegativitätseinheit an (Abb.3). Der Korrelationskoeffizient beträgt 0,85. Die Elektronegativitätswerte sind der Paulingschen Skala entnommen; nur für den fluorsubstituierten Kohlenstoff wird die Gruppenelektronegativität von CF_3 ($\chi = 3.35$) eingesetzt. Sofern bei Ver-

bindungen vom Typ $R_2P\text{---}$ oder $R_3P\text{---}$ keine gemischtsubstituier-
ten Zwischenglieder bekannt sind, wird für einen einfachen Me/
Ph-Austausch der halbe Wert bzw. ein Drittel der gefundenen Ver-
schiebungsdifferenz angesetzt (die Wertetabelle für Abb.3 siehe
Anhang Kap. H).

D 5 Der $Me_2/(Me_2N)_2$ - bzw. $Ph_2/(Me_2N)_2$ -Austausch

Eine Abhängigkeit im gleichen Sinn wird auch für die Verschiebungs-
änderung beim Me/ Me_2N - bzw. Ph/ Me_2N -Austausch beobachtet. Da in
dieser Arbeit nur zwei Verbindungen (4, 36) mit je einem Me- und
 Me_2N -Liganden vorkommen, dagegen wesentlich mehr mit zwei Me-,
Ph- oder Me_2N -Liganden, wird hier der zweifache Austausch von Me
bzw. Ph gegen Me_2N betrachtet (Abb. 4). Dementsprechend stellt
 $\sum \chi$ die Summe der drei übrigen P-gebundenen Substituentenatome
dar. Im ersten Fall ist der Anstieg weit steiler als im zweiten
(ca. 30 gegenüber 18 Verschiebungseinheiten je Elektronegativi-
tätseinheit). Das stimmt (auch zahlenmäßig $\frac{30-18}{2} = 6$) mit dem
voranstehenden Ergebnis für den Me/Ph-Austausch überein. Die Kor-
relationskoeffizienten betragen jeweils 0.97 (Wertetabelle: An-
hang Kap. H).

D 6 Der $(Me_2N)_2/MeNCH_2CH_2NMe$ -Austausch

Im Gegensatz zu den Oxyphosphoranen (vgl. D 3) führt die Verknüp-
fung zum Fünfring bei den Azaphosphoranen nicht in jedem Fall zu
einer Tieffeldverschiebung des ^{31}P -Signals. Die Verschiebungs-
differenz .. sinkt mit zunehmender Elektronegativitätssumme der
drei übrigen P-Substituenten (Abb. 5). Der Korrelationskoeffizient

beträgt 0.94 (Wertetabelle: Anhang Kap. H).

Die der Induktion entsprechende Reihenfolge der P-Abschirmung kehrt sich also mit zunehmender Elektronegativität der übrigen Liganden um. Das kann versuchsweise als steigende Übertragung von π - bzw. n-Elektronen vom Ph bzw. Me_2N auf den 6^5P Phosphor gedeutet werden. Die abweichenden Punkte in Abb. 3 (für F_3N , F_2N_2) sind dann im Sinne einer Ph/ Me_2N -Konkurrenz zu verstehen.



Abb. 3: Me/Ph-Austausch

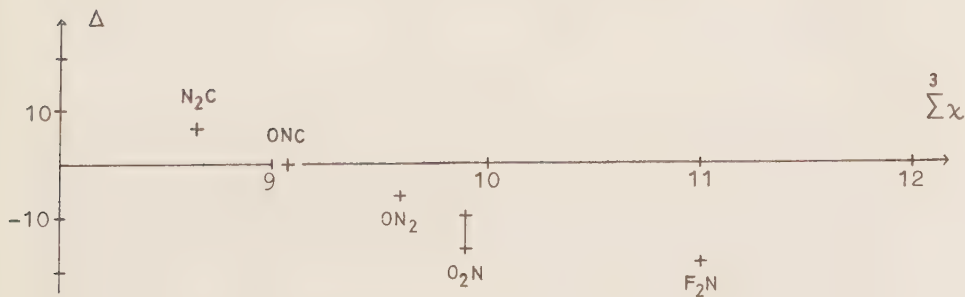
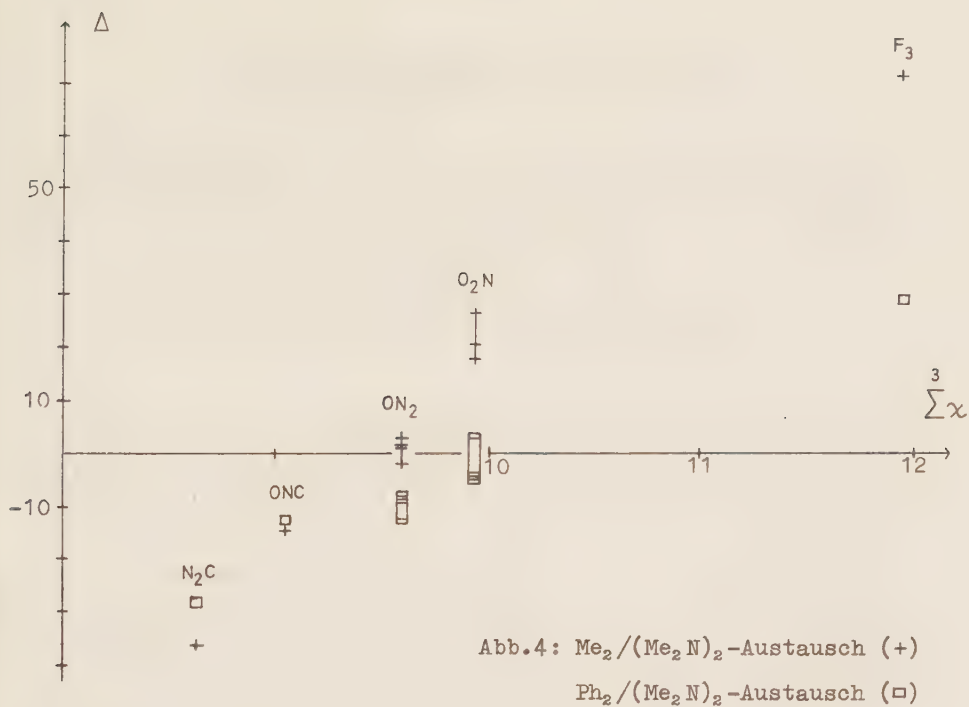
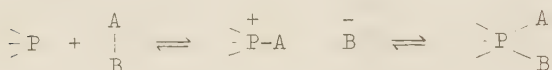


Abb. 5: $(\text{Me}_2\text{N})_2/\text{MeNCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}$ -Austausch

E Oxidative Cycloadditionen am P(III)

Oxidative Additionen an den dreiwertigen, dreifachkoordinierten Phosphor bleiben zumeist auf der Phosphoniumstufe stehen:



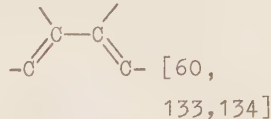
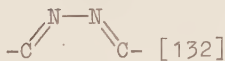
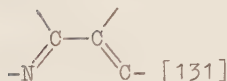
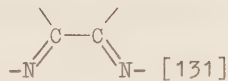
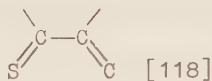
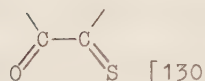
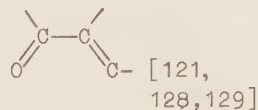
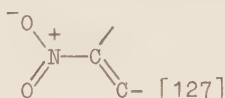
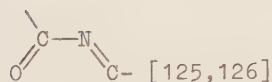
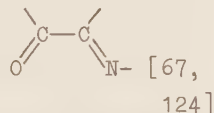
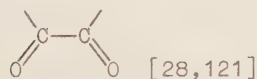
Der zweite, die 1.1-Addition vervollständigende Schritt ist begünstigt, wenn die vorhandenen und hinzukommenden Substituenten elektronegativer sind und/oder mit dem Phosphor einen kleinen Ring bilden (vgl. Kap. A 1,2). Für diese Arbeit interessieren vor allem die Fälle, in denen der Phosphorheterocyclus im Laufe der Reaktion gebildet wird. Dies kann durch Insertion des δ^3 Phosphors in eine A-B-Einfachbindung, die Teil eines Rings ist, geschehen, z.B. in Vierring-Peroxide oder -Disulfide [117,118]. Dies kann aber auch im Rahmen einer Cycloaddition eines nunmehr (hetero)-olefinischen (A=B)-, (A=X-B)- oder (A=X-Y=B)-Systems an den δ^3 Phosphor geschehen.

Die einfachste dieser Cycloadditionen, die [2+1]-Cycloaddition von A=B an P(III), die zu einem Dreiringphosphoran führen würde, konnte bislang nicht realisiert werden. (A=B)-Systeme bilden mit dem δ^3 Phosphor in einer [2+2+1]-Dreikomponentenaddition gesättigte Fünfringphosphorane (vgl. E 2).

Eine [3+1]-Cycloaddition von A=X-B an den δ^3 Phosphor stellt die Umsetzung von Ozon mit Phosphiten dar. Die Thermolyse des entstehenden Trioxaphosphetans liefert $^1\text{O}_2$ und Phosphat [119,120].

E 1 Die [4+1]-Cycloaddition

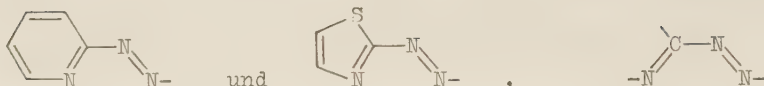
Systeme von Typ A=X-Y=B lagern sich in einer [4+1]-Cycloaddition an den δ^3 Phosphor an. Dieser Reaktionstyp wurde 1953 von McCORMACK an der Umsetzung des Butadiens mit PhPCl_2 entdeckt und seither auf Hetero-1.3-diene übertragen. Bislang kennt man von folgenden Diensystemen [4+1]-Cycloadditionen an P(III):



Bei Halogenphosphinen als Dienophil kommt es in einigen Fällen, so auch bei der ursprünglichen McCORMACK-Reaktion, unter Abdissoziation eines Halogenidions zur Bildung cyclischer Phosphoniumionen [60]. Dagegen bleibt mit $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ und PMe_3 zumeist der Ringschluß aus und die Reaktion auf der Phosphoniumstufe stehen (vgl. Tab. 1,20).

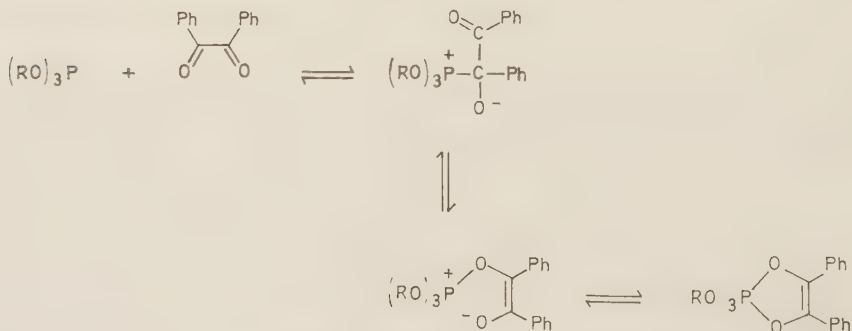
In der vorliegenden Arbeit konnte die Eignung dreier weiterer Hetero-1.3-diene zur intramolekularen Cycloaddition an den δ^3 Phosphor

aufgezeigt werden (vgl. Kap. B 6, B 7):



Mechanismus der [4+1]-Cycloaddition:

OGATA und YAMASHITA fanden, daß die Bildungsgeschwindigkeit eines 1.3.2⁵-Dioxaphosphols den Konzentrationen der beiden Reaktionspartner, Trialkylphosphit und Benzil, proportional ist und mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels steigt [135]. Sie schließen daher einen synchronen Reaktionsverlauf aus und formulieren die Reaktion über einen ionischen Mechanismus. Einleitender und zugleich geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist der nucleophile Angriff des Phosphors am Carbonyl-Kohlenstoff. Die nachfolgenden Schritte, wobei die PC/PO-Umlagerung auch bimolekular ablaufen kann, erfolgen demgegenüber rasch:

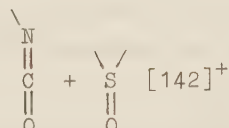
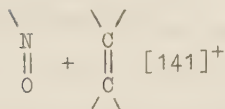
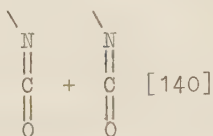
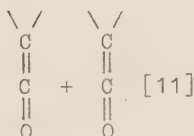
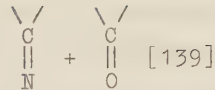
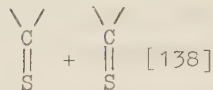
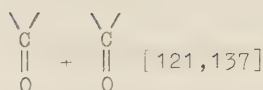


Im Gegensatz zu den japanischen Autoren nimmt BOEKESTEIN für die Umsetzung von Trialkylphosphit bzw. Hexamethylphosphorigsäuretrisamid mit Phenanthrenchinon einen radikalischen Mechanismus an [136].

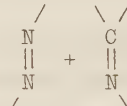
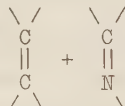
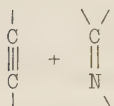
Die Frage, welche der beiden mechanistischen Alternativen bei der in dieser Arbeit vorgestellten intramolekularen [4+1]-Cycloaddition befolgt wird, kann nicht beantwortet werden. Diese Frage ist hier auch von vergleichsweise geringerer Bedeutung als bei der intermolekularen Reaktion, da nicht der Cycloadditions- sondern der vorgelagerte Substitutionsschritt Reaktionsverlauf und Geschwindigkeit bestimmt. Die [4+1]-Cycloaddition folgt der Substitution dann in der Regel außerordentlich rasch (vgl. B 2.1). Eine Ausnahme bildet Verb. 55, wo die intramolekulare Cycloaddition des Acyl-olefinsystems ausbleibt, während sie mit einem Diacyl-olefin bei gleicher Substitution am Phosphor stattfindet (vgl. B 8). Dieser Unterschied wird verständlich, wenn für die intramolekulare Cycloaddition der Angriff des (hier relativ wenig nucleophilen) Phosphors auf die 4-Position bestimmend ist, die im ersten Fall weniger stark aktiviert ist.

E 2 Die [2+2+1]-Addition

Wie bereits erwähnt, bildet der δ^3 Phosphor mit (Hetero)olefinen vom Typ A=B kein Dreiringphosphoran, sondern setzt sich mit 2 mol A=B bzw. je 1 mol A=B und C=D zu einem Fünfringphosphoran um. Dieser Reaktionstyp, der formal eine [2+2+1]-Addition darstellt, wurde 1964 von RAMIREZ an der Umsetzung von Phosphiten mit Carbonylverbindungen entdeckt und seither auf weitere Systeme übertragen:



Durch die vorliegende Arbeit kann diese Reihe um drei weitere Beispiele ergänzt werden, wobei erstmals auch Acetylene und Olefine erfolgreich eingesetzt werden (vgl. Kap. B 10.1-3):

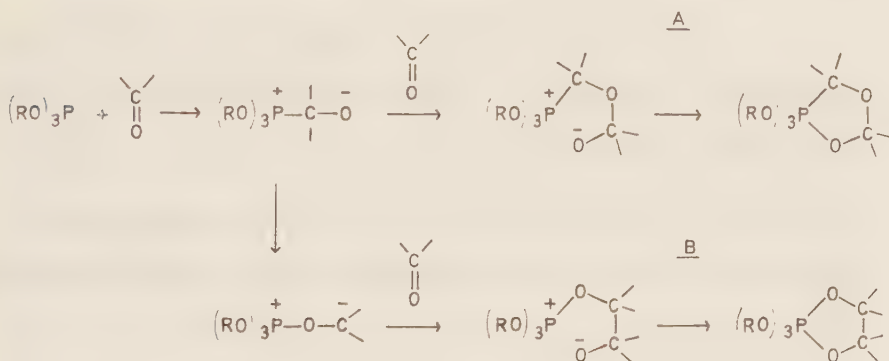


Mechanismus der [2+2+1]-Addition:

Laut RAMIREZ wird die Umsetzung von Phosphit mit Carbonylverbindungen durch einen nucleophilen Angriff des Phosphors am Carbonylkohlenstoff eingeleitet [38, vgl. auch 98]. Je nach Art der Carbonylverbindung findet entweder sofort eine Weiterreaktion mit dem zweiten Carbonylmolekül statt - dieser Weg A führt zum

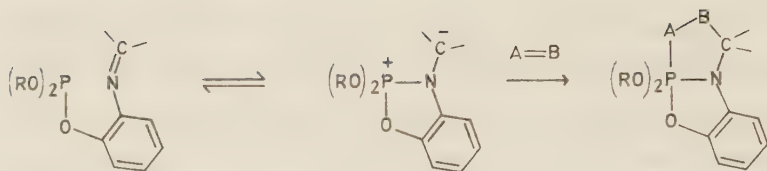
⁺ In den beiden letzten Fällen folgt das Fünfringphosphoran und seine Bildung durch eine [2+2+1]-Cycloaddition aus seinen isolierten Zersetzungsprodukten.

1.4.2 λ^5 -Dioxaphospholan und wird von nichtaktivierten, aliphatischen Aldehyden beschriftet -, oder es erfolgt vor der Weiterreaktion eine (womöglich bimolekulare) PC/PO-Umlagerung. Dieser Weg B führt zum 1.3.2 λ^5 -Dioxaphospholan und wird von aktivierten Carbonylverbindungen, wie u.a. Hexafluoraceton oder p-Nitrobenzaldehyd, beschriftet:

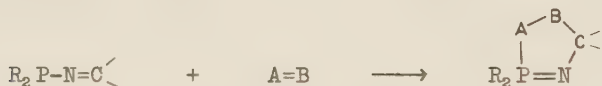


Thioketone, Ketene, Isocyanate, sowie die Kombinationen Imin/Keton und Isocyanat/Sulfoxid reagieren nach Schema A, die Kombination Nitrosobenzol/Olefin nach Schema B. (Der Primärangriff des Phosphors erfolgt stets am erstgenannten System.)

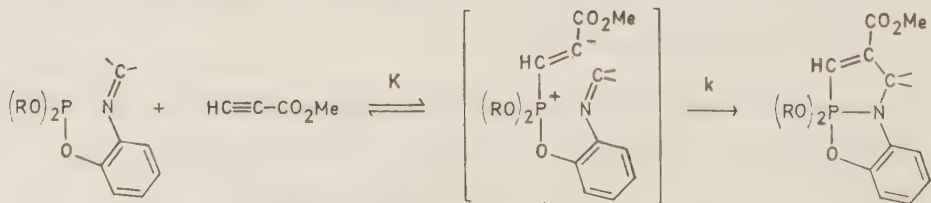
Die o-(Methylenamino)phenylphosphite 75 und 76 enthalten zwei der drei Reaktionspartner im selben Molekül. Es scheint daher naheliegend, die Bildung der Bicyclophosphorane 77-90 als [3+2] Cycloaddition von A=B an eine 1.3-dipolare Gleichgewichtsform von 75 bzw. 76 aufzufassen:



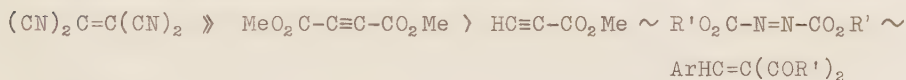
Ein derartiger Verlauf entspräche den Reaktionen der Methylenamino-phosphine. Im Gegensatz zu den o-(Methylenamino)phenylphosphiten enthalten diese eine direkt an den Phosphor gebundene Imingruppe. Elektronenarme Olefine und Acetylene werden von ihnen in einer [3+2]-Cycloaddition angelagert; die dabei auftretenden Ladungen werden durch das Ausbilden einer Phosphazenenbindung getilgt [143]:



Gegen den vorgeschlagenen Mechanismus der (A=B)-Addition an die o-(Methylenamino)-phenylphosphite spricht die bei unsymmetrischem A=B (Propiolsäuremethylester, p-Nitrobenzyliden) gefundene Additionsrichtung. Sie kann durch ein vorgelagertes bimolekulares Gleichgewicht erklärt werden, in dem der Phosphor seinen Partner nucleophil angreift. Die so gebildete 1.3-dipolare Zwischenstufe reagiert dann in einer intramolekularen [3+2]-Cycloaddition weiter:



Bei diesem Reaktionsverlauf müßte die Bildungsgeschwindigkeit des Bicyclophosphorans der Gleichgewichtskonstante K proportional sein ($RG = K \cdot k[\text{Phosphit}] \cdot [\text{Partner}]$), d.h. mit der Stabilisierung der Zwischenstufe ansteigen. Zwar wurden keine kinetischen Messungen angestellt, doch lassen sich die Partner nach steigender Reaktivität wie folgt ordnen, wenn man die benötigten Reaktionszeiten und die Reaktionstemperaturen vergleicht:

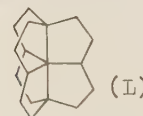
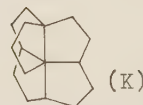
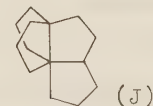
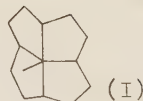
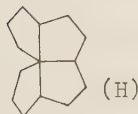
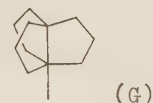
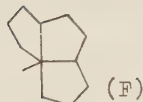
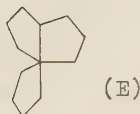
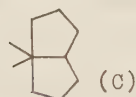
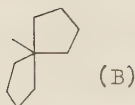
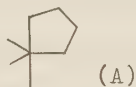


In gleicher Reihenfolge darf man auch eine abnehmende Stabilisierung der negativen Ladung erwarten. Reaktionspartner mit noch geringerem Stabilisierungsvermögen reagieren dementsprechend mit 75 oder 76 nicht (Maleinanhydrid, Diphenylketen, Acrylnitril, Phenylisocyanat und Aceton). Längeres Erhitzen führt lediglich zur Zersetzung der o-(Methylenamino)phenylphosphite.

F

Phosphorane mit kondensiertem Ringgerüst

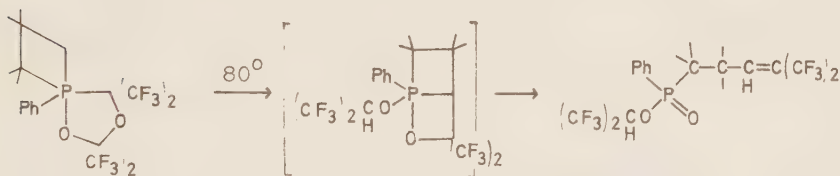
Ein einzelner Ring nimmt in der trigonal-bipyramidalen Anordnung des Phosphors fast ausnahmslos eine axial-äquatoriale Lage ein (vgl. Kap. G 1.2). Für zwei axial-äquatoriale Ringe gibt es bereits drei Anordnungsalternativen: spirocyclisch und bicyclisch-kondensiert mit äquatorialer oder axialer Ringannelierung (meridionale bzw. faciale Anordnung). Die Anordnungsmöglichkeiten für einen dritten und für weitere Ringe zeigt folgendes Schema; dabei werden nur axial-äquatoriale Ringe berücksichtigt.



Cyclische Phosphorane vom Typ A und B sind in großer Zahl bekannt (vgl. auch Tab. 1,20). Solche vom Typ C, D und E sind Thema dieser Arbeit; weitere Beispiele mit Vier- und auch Sechsringen werden im Folgenden vorgestellt. Von den übrigen Möglichkeiten sind bislang nur noch Typ G bzw. I realisiert. Auch sie werden in diesem Kapitel diskutiert.

Phosphorane mit Bicyclohexangerüst (Typ C):

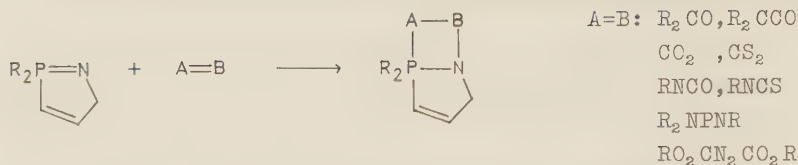
Eine Verbindung dieser Art ist bislang nicht isoliert, wohl aber als Zwischenstufe bei der Thermolyse eines spirocyclischen 1.4.2-Dioxaphospholans beschrieben [32]:



Eine Kombination Drei-/Fünfring ist nicht bekannt, wie generell Dreiringe am pentakoordinierten Phosphor bisher nicht gefunden wurden (vgl. Kap. E).

Phosphorane mit Bicycloheptangerüst (Typ C, E):

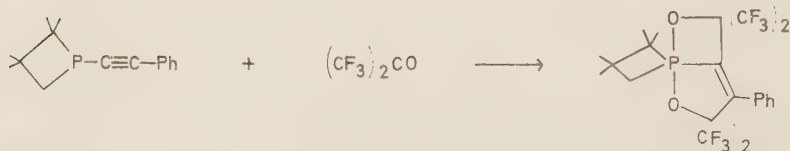
5H-1.2-Azaphosphole und Δ^1 -1.2-Azaphospholine lagern in einer [2+2]-Cycloaddition Hetero-olefinsysteme an die PN-Bindung an [81]:



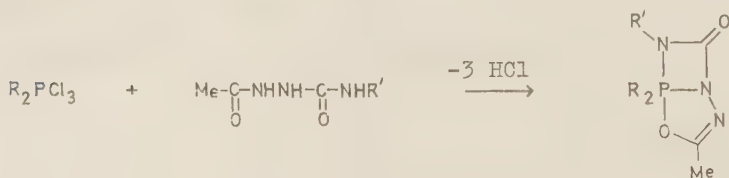
Für $\text{R}_2 = \text{MeNCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}$ entstehen tricyclische Phosphorane vom Typ E.

P(III)monoisocyanate bzw. P(III) monovinylphosphine addieren 2 mol Hexafluoraceton unter Bildung von Bicycloheptanphosphoranen. Der erste Schritt stellt eine [3+2]-, der zweite eine [2+2]-Cycloaddition dar; die $\delta^4\text{P}$ -Zwischenstufe wird nicht isoliert [144].

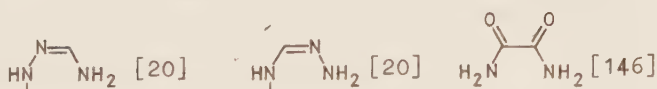
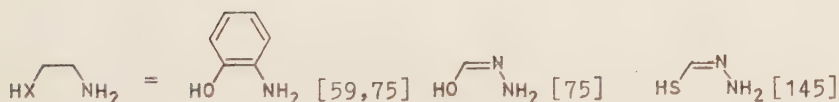
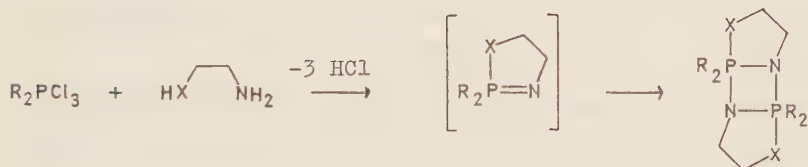
In gleicher Weise lagert auch ein Phenyläthinyl-phosphetan 2 mol Hexafluoraceton an. Das entstehende, tricyclische Phosphoran zeigt einen diäquatorialen Vierring und ist somit eine der wenigen Ausnahmen, die nicht in das vorhin vorgestellte Schema paßt [85]:



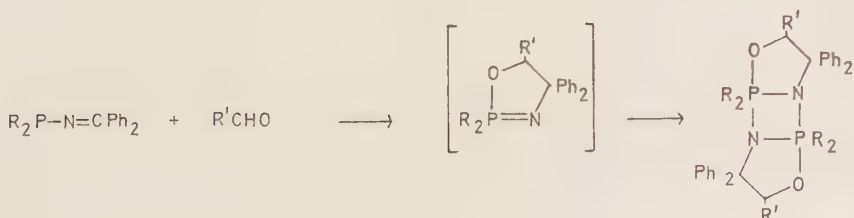
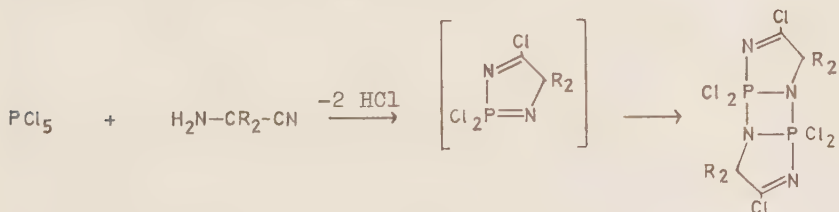
Bicycloheptanphosphorane werden auch bei der Umsetzung von Trichlorphosphoranen mit 4-Acetylsemicarbaziden gebildet [92]:



Bei einer Reihe von Synthesen, die an sich zu Fünfringphosphazenen führen sollten, erhält man stattdessen ihre Dimeren; diese Verbindungen enthalten zwei einander überlagerte Bicycloheptanphosphorane:



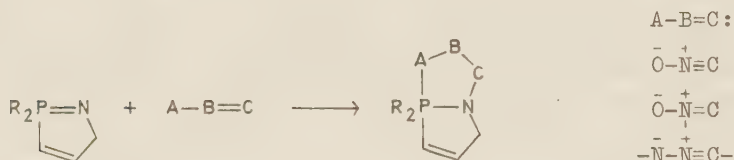
Verbindungen desselben Strukturtyps entstehen auch bei der Umsetzung von PCl_5 mit H_2N-CR_2-CN [146,147] bzw. bei der Addition von Aldehyden an Methylenaminophosphine [148]:



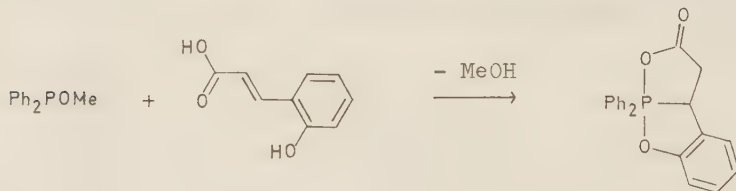
Phosphorane mit Bicyclooctangerüst (Typ C, D, E):

Da eine Kombination Vier-/Sechsring bislang nicht bekannt ist, beschränkt sich diese Verbindungsklasse auf Beispiele mit zwei kondensierten Fünfringen. Hierfür stehen die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen, sowie die in A 3 vorgestellten Einzelbeispiele.

Auch durch Anlagerung von 1.3-Dipolen an 5H-1.2-Azaphosphole sind Bicyclooctanphosphorane vom Typ C und D zugänglich [81]:

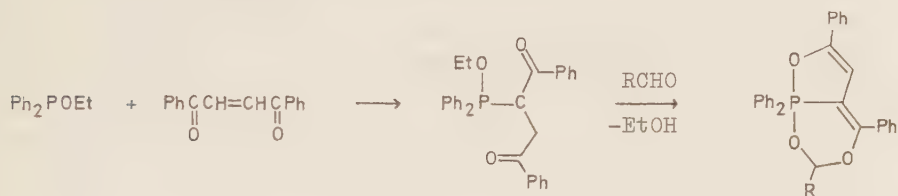


Erst in jüngster Zeit wurde über ein Bicyclooctanphosphoran berichtet, dessen Bildung dem in dieser Arbeit vorgestellten Syntheseprinzip folgt [149]:



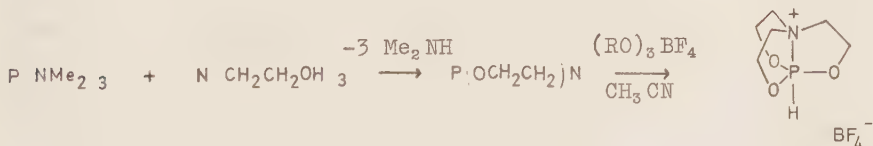
Phosphorane mit Bicyclononangerüst (Typ C):

Einziger Vertreter dieser Verbindungsklasse ist ein von RAMIREZ beschriebenes Fünf-/Sechsringphosphoran [58] (vgl. auch G 4):



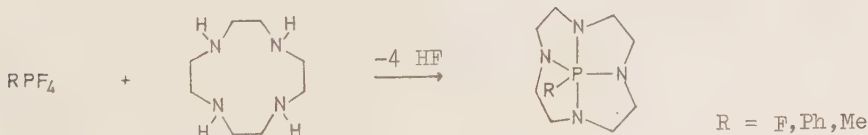
Phosphorane mit Tricycloundecangerüst (Typ G):

Ein den Silatranen isosteres, tricyclisches Phosphorankation vom Typ G entsteht bei der Umsetzung von Triäthanolamin mit Hexamethylphosphorigsäuretrisamid [150] (vgl. auch G 4):



Phosphorane mit Tetracyclododecangerüst (Typ I):

1.4.7.10-Tetraazacyclododecan ergibt mit RPF_4 ein tetracyclisches Phosphoran vom Typ I [151]:



Alle bisher vorgestellten Phosphorane enthalten ein kondensiertes Ringsystem, in dem zwei (oder mehr) Ringe durch jeweils eine gemeinsame Bindung verknüpft sind. An dieser Stelle sei erwähnt, daß es auch einige Phosphoranbeispiele mit Ringsystemen gibt, bei denen die einzelnen Ringe durch zwei oder drei Bindungen verknüpft sind [63,123,126,152,153].

G Die Struktur beim pentakoordinierten Phosphor

G 1 Allgemeine Aspekte

Auf einer Kugeloberfläche lassen sich vier oder sechs, nicht aber fünf Liganden gleichmäßig verteilen. Die günstigste Anordnung für AB_5 -Systeme läßt sich mit einem einfachen, elektrostatischen Modell ermitteln [154]. Hierzu faßt man den Kugelmittelpunkt und die fünf Liganden auf der Kugeloberfläche als Punktladungen mit entgegengesetzter Ladung auf und minimisiert die Abstoßungsenergien. Als günstigste Anordnung resultiert eine trigonale Bipyramide (TBP). Nur wenig schlechter ist eine quadratische Pyramide mit einem Apex-Basis-Winkel von 104.1° und einem Basis-Basis-Winkel von 86° . Die Energiedifferenz zwischen TBP und QP beträgt bei einem Zentrum-Ligand-Abstand von $1 \text{ \AA}$ rund 3 kcal/mol, bei längeren Abständen wird sie noch kleiner. Dagegen ist eine pentagonal-planare Anordnung außerordentlich ungünstig; die Energiedifferenz zur TBP beträgt 135 kcal/mol.

MO-Rechnungen führen zu einem vergleichbaren Ergebnis [155]. Beim PF_5 ist die TBP um 0.7 bzw. 1.4 kcal/mol günstiger als die QP, beim (hypothetischen) PH_5 2.3 bzw. 2.1 kcal/mol. (Der erste Wert ist ohne, der zweite mit 3d-Beteiligung ermittelt.) Die günstigste QP hat hier einen Apex-Basis-Winkel von 99.8° .

Der geringe Energieunterschied zwischen TBP und QP hat wichtige Konsequenzen. Er ist die Ursache für die bei der Pentakoordination häufig beobachtete Konfigurationslabilität. Außerdem erklärt er, warum Substituenten leicht Verzerrungen der TBP bewirken können (vgl. Kap. G 3, G 4).

Das elektrostatische und das MO-Modell basieren auf der Annahme gleicher Zentrum-Ligand-Abstände r . Die Abstände benachbarter Liganden in der TBP sind dabei unterschiedlich: $6 \times 1.414r$ ($ax-\ddot{a}q$); $3 \times 1.732r$ ($\ddot{a}q-\ddot{a}q$). Gibt man umgekehrt gleiche Abstände der Nachbarliganden vor, so resultieren in der TBP unterschiedliche Zentrum-Ligand-Abstände $r_{ax}/r_{\ddot{a}q} = 1.414$. Die Strukturuntersuchungen am pentakoordinierten Phosphor zeigen, daß das erste Argument bei weitem überwiegt. Die Werte für $r_{ax}/r_{\ddot{a}q}$ liegen zwischen 1.03 und 1.10 (vgl. Kap. G 3, G 4).

G 1.1 . Apicophilie und Polaritätsregel

Unterschiedliche Substituenten werfen die Frage nach der Besetzung der verschiedenen TBP-Positionen auf. VSEPR-Theorie [3], Dreizentrenbindungstheorie [156], MO-Rechnungen [63,155] und Strukturuntersuchungen (vgl. G 3, G 4) geben darauf eine übereinstimmende Antwort: die günstigste Anordnung zeigt die jeweils elektronegativsten Liganden in den Axialpositionen der TBP. Das wird in der Literatur häufig als Polaritätsregel bezeichnet. In der QP entsprechen den axialen TBP-Positionen die basalen; der elektropositivste Ligand besetzt die Apexposition.

Wenngleich dem Elektronegativitätsargument das Hauptgewicht an der unterschiedlichen Apicophilie der Liganden zufällt, so wird diese doch von drei weiteren Faktoren mitbeeinflusst:

- a) dem π -Donorcharakter des Liganden; Liganden mit freien Elektronenpaaren, wie NR_2 oder SR, bevorzugen den Äquator der TBP [157]. Wie MO-Rechnungen zeigen, erlaubt die äquatoriale TBP-Position eine stärkere π -Bindung als die axiale. Besonders

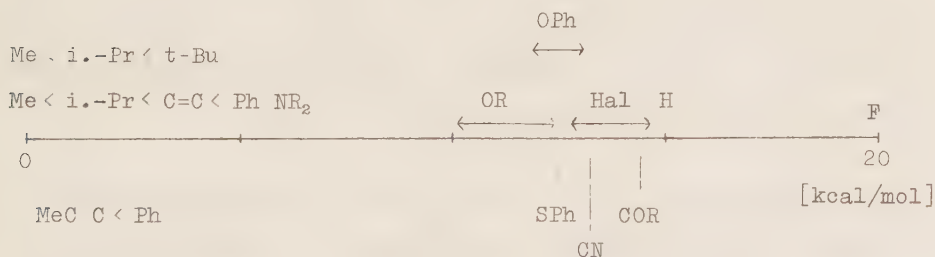
begünstigt ist die π -Bindung, wenn das Donororbital in der Äquatorebene liegt [155,158].

b) dem π -Acceptorcharakter des Liganden; Liganden mit unbesetztem, niedrig liegendem Orbital, wie COR und CN, bevorzugen die Achse der TBP [158].

c) sterische Faktoren; da ein axialer Ligand drei 90° -Nachbarliganden, ein Äquatorialer aber nur zwei hat, ist die sterische Wechselwirkung in der Achse der TBP größer als im Äquator.

Große Liganden bevorzugen daher die Äquatorposition [158].

Zumeist beruht die Information über die Apicophilie eines Liganden auf Messungen der Energiebarrieren bei BPR-Vorgängen, in denen ein Äquatorialer Ligand in eine axiale Position übergeht. Durch Vergleich dieser Energiewerte konnte TRIPPETT eine relative Apicophilieskala aufstellen, die doch in bestimmten Fällen (H, COR, CN, SPh) von einer Elektronegativitätsskala abweicht [158]. Diese Abweichungen sind auf die vorhin diskutierten zusätzlichen Faktoren zurückzuführen.



Apicophilieskala nach TRIPPETT [158]

G 1.2 Ringanordnung in TBP und QP:

Der Ersatz zweier acyclischer Liganden durch einen Chelatliganden führt zur Frage, wie ein Ring in die TBP (bzw. QP) eingebaut wird. Läßt man die für normale Ringgrößen sicherlich irrelevante axial-axiale Anordnung außer Acht, so bleibt die Möglichkeit eines äquatorialen oder axial-äquatorialen Ringeinbaus. Entscheidend sollten hierfür die Winkelverhältnisse im Ring und in der TBP (bzw. QP) sein.

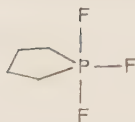
Die Winkel im regulären Sechsring betragen 120° , im Fünfring 108° und im Vierring 90° . Der Austausch eines Ringgliedes gegen ein größeres (z.B. C gegen P) macht den Innenwinkel am neuen Ringatom kleiner. Das Beispiel Benzol/Phosphabenzol⁺ zeigt, daß dabei der Sechsringwinkel von 120° auf 101.5° zurückgeht [159]. Ebenso verengt sich auch der Fünfringwinkel beim Übergang vom Pyrazol zum 1.2.3- λ^3 -Diazaphosphol: $\angle$ (CCN) = 108.6° [160]; $\angle$ (CPN) = 90.4° [161] bzw. 88.8° [162]. Für den Vierring fehlt ein entsprechender Vergleich. Doch läßt sich aus den Winkelverkleinerungen beim Sechsring (18.5°) und Fünfring (18.2° bzw. 19.8°) ein Ringwinkel am Phosphor von etwa 75° abschätzen, wenn auch im Vierring ein Kohlenstoff gegen Phosphor ausgetauscht wird.

Bei einem Erwartungswert von 101° für den Innenwinkel am Phosphor sollte ein Sechsring bevorzugt axial-äquatorial an den tri-

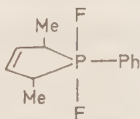
⁺Für einen Winkelvergleich beim C/P-Austausch in Ringen scheinen besonders Verbindungen des zweifachkoordinierten Phosphors ohne exocyclischen P-Substituenten geeignet.

gonal-bipyramidalen Phosphor angegliedert sein. Dies wird durch zwei Strukturuntersuchungen bestätigt [58,163]. Freilich ist die Energiebarriere für einen BPR-Übergang in die diäquatoriale Anordnung relativ gering. Sie beträgt bei Dioxo-, Oxaza- und Diazaphosphorinen zwischen 5.9 und 9.2 kcal/mol [164]. Die bislang einzige Ausnahme mit diäquatorialem Sechsring stellt $(\text{CH}_2)_5\text{PF}_3$ dar [165]. Hier verbietet der große Apicophilieunterschied zwischen F und C die axial-äquatoriale Lage des Sechsrings.

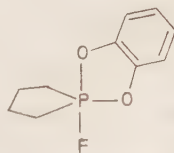
Der Fünfring erscheint bei einem erwarteten Ringinnenwinkel am Phosphor von etwa 90° für einen axial-äquatorialen Einbau geradezu prädestiniert. Diese Anordnung wird auch bei allen bislang strukturuntersuchten Fünfringphosphoranen gefunden (vgl. Kap. G 3, G 4). Die Energiebarrieren für BPR-Übergänge in Phosphorane mit diäquatorialen Ringen liegen deutlich über den Werten für Sechsringe. Bei Dioxo-, Oxaza- und Diazaphospholen werden dazu zwischen 17 und 22 kcal/mol, bei einem Phospholan 9 kcal/mol benötigt [158]. Große Apicophilieunterschiede führen auch beim Fünfring zur diäquatorialen Ringanordnung:



[165]



[89]



[88]

Bei einem (extrapolierten) Wert für den Winkel am Phosphor von etwa 75° sollte sich der Vierring einer diäquatorialen Anlagerung noch stärker widersetzen als der Fünfring. Dementsprechend zeigen auch alle Strukturuntersuchungen einen axial-äquatorialen Vierring. Die einzige Ausnahme bildet ein Tricyclopophosphan (vgl. Kap. B 8, F, G 4). Erwartungsgemäß ist die BPR-Energiebarriere höher als beim Fünfring. Bei einem spirocyclischen Phosphetan (Dioxaphospholring, Phenylsubstituent) beträgt sie 19 kcal/mol, bei einem entsprechend substituierten Phospholan nur 9 kcal/mol [32,158]. Im Gegensatz zum Fünfring reicht auch beim Vierring der große Apicophilieunterschied zwischen F und C nicht mehr aus, um die diäquatoriale Form zur stabileren zu machen. Im eingefrorenen BPR-Gleichgewicht überwiegt die Form mit axial-äquatorialem Vierring [166]:



-100°C : 2.3 : 1

Bei quadratisch-pyramidaler Anordnung sollten Fünf- und Vierringe bevorzugt in die Basis-Basis-Winkel (86°) eingebaut werden. Dies wird für spirocyclische Phosphorane auch gefunden (vgl. Kap. G 4). Dagegen sollte ein Sechsring besser in den Apex-Basis-Winkel (104°) passen. Hierzu liegt kein struktureller Beleg vor; ein in Frage kommendes Spirophosphan mit Fünf- und Sechsring zeigt TBP-Struktur [163].

G 2 'Fünfringe'effekt'

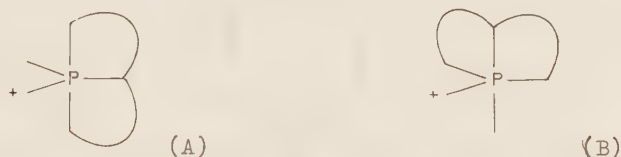
Während die meisten acyclischen Phosphorane leicht in Produkte mit niedriger Koordination am Phosphor übergehen, wird dies bei monocyclischen seltener beobachtet. Erst recht für spiro- oder bicyclische Phosphorane wird die Pentakoordination zur stabilen Koordination (vgl. Tab. 1, 20). Diese Begünstigung der Pentakoordination am Phosphor durch seinen Ringeinbau wird zumeist als 'Fünfringe'effekt' bezeichnet und läßt sich im wesentlichen auf drei Ursachen zurückführen:

- a) Jeder Übergang von niederer zu höherer Koordination bedeutet zwangsläufig eine dichtere Packung der Liganden um das Zentralatom. Die innermolekularen Ligandabstände werden dadurch in manchen Fällen so klein, daß eine Pressung der Van der Waals-Radien eintritt ('crowding' [38,167]). Dem sucht das Molekül durch Erniedrigung seiner Koordinationszahl auszuweichen. Durch die Einführung von Chelatliganden wird dieses innermolekulare 'crowding' herabgesetzt, da abstoßende Wechselwirkungen durch Bindungen ersetzt werden. Als Folge davon nimmt die Tendenz zur Koordinationszahlerniedrigung ab und die Stabilität der höheren Koordination zu.
- b) Aus dem Vergleich der Hydrolyseenthalpien cyclischer und acyclischer Verbindungen mit tetrakoordiniertem Phosphor oder Schwefel wird deutlich, daß die Fünfringe gespannt sind. Diese Ringspannung beträgt beim Methyl-äthylenphosphat und beim Äthylensulfat jeweils 5-6 kcal/mol [34] und kommt durch die Aufweitung des Fünfringwinkels im Tetraeder zustande. Dagegen ist in der trigonalen Bipyramide der Fünfring praktisch spannungsfrei (vgl. G 1.2). Damit wird der im acyclischen Fall

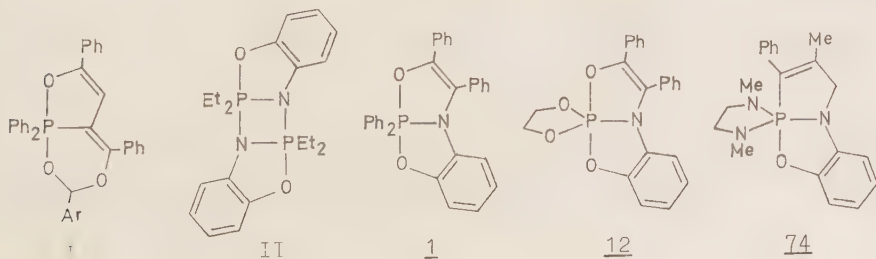
übliche Energieanstieg von der Tetra- zur Pentakoordination bei Fünfringverbindungen flacher und geht womöglich in ein Gefälle über. Die Pentakoordination wird dadurch einerseits als Reaktionszwischenstufe leichter erreichbar, andererseits wird sie zur stabileren Koordination. Das bekannteste Beispiel für Reaktionen über Phosphoranzwischenstufen und zugleich auch das erste, an dem der Fünfringeffect festgestellt wurde, ist die vorhin schon erwähnte Hydrolyse [34]. Die Fünfringverbindungen reagieren dabei 10^3 - 10^8 mal rascher als die acyclischen (vgl. Tab. 2, 4).

- c) Daß die freiwerdende Ringspannung den Geschwindigkeitsunterschied nicht allein bewirken kann, zeigt u.a. das Beispiel Methyl-äthylenphosphat:Trimethylphosphat [34]. Der Geschwindigkeitsquotient für die Hydrolyse, $k_{\text{cycl.}}/k_{\text{acycl.}}$, beträgt hier 10^6 . Daraus folgt ein Unterschied in den freien Aktivierungsenthalpien von 8.5 kcal/mol. Die Ringspannung beträgt aber nur 5-6 kcal/mol. Diese 2.5-3.5 kcal/mol Differenz lassen sich mit einer entropischen Begünstigung der Hydrolyse im cyclischen Fall erklären: Der Übergang von der Tetra- zur Pentakoordination bedingt wegen der dichteren Packung der Liganden stets einen Entropieverlust. Im relativ starren Fünfring ist die Rotations- und Schwingungsfreiheit aber ohnedies eingeschränkt, und der weitere Verlust beim Übergang in die Pentakoordination bleibt vergleichsweise gering. Damit bleibt auch ΔG hier geringer als im acyclischen Fall. Ein solcher Entropieeffekt wird auch bei Hydrolyse n von Phosphonaten, Sulfaten und Sulfiten beobachtet [33,46,47]. Bei Sulfiten ist er sogar allein für den Geschwindigkeitsunterschied verantwortlich, da Fünfringsulfite keine Ringspannung zeigen [46].

Bei ausschließlich axial-äquatorialer Ringanordnung gibt es für ein Bicyclophosphoran zwei Strukturalternativen: mit meridionalem (A) oder facialem Bicyclus (B) (vgl. Schema Kap. F). Beide können durch eine Pseudorotation um die mit $+$ gekennzeichnete Bindung ineinander übergehen.



Wie die röntgenographischen Strukturuntersuchungen an zwei Phosphoranen (I,II) mit Bicyclo[4.3.0]nonan- bzw. Bicyclo[3.2.0]heptangerüst zeigen, ist bei ihnen die meridionale Alternative verwirklicht [58,59]. Um die Frage zu klären, ob auch bei Bicyclo[3.3.0]octanphosphoranen die meridionale Alternative bevorzugt ist, wurden die Strukturen der Verb. 1, 12 und 74 röntgenographisch bestimmt. Diese Strukturuntersuchungen wurden von Herrn Dr. Sheldrick und Mitarbeitern durchgeführt. Besonders interessant ist die Strukturfrage bei den tricyclischen Verb. 12 und 74. Ein meridionaler Bicyclus würde den dritten Ring in eine diäquatoriale Anordnung zwingen, ein facialear Bicyclus würde dagegen eine axial-äquatoriale Position des dritten Rings ermöglichen.



G 3.1 Struktur des 1.2.4.4-Tetraphenyl[1.3.2 λ^5]oxazaphospho-
pholo[2.3-b][1.3.2 λ^5]benzooxazaphosphols (Verb. 1)

Wie für das Bicyclononan-(I) und Bicycloheptanphosphoran(II) ist auch für Verb. 1 angenähert die meridionale Strukturalternative (A) verwirklicht.

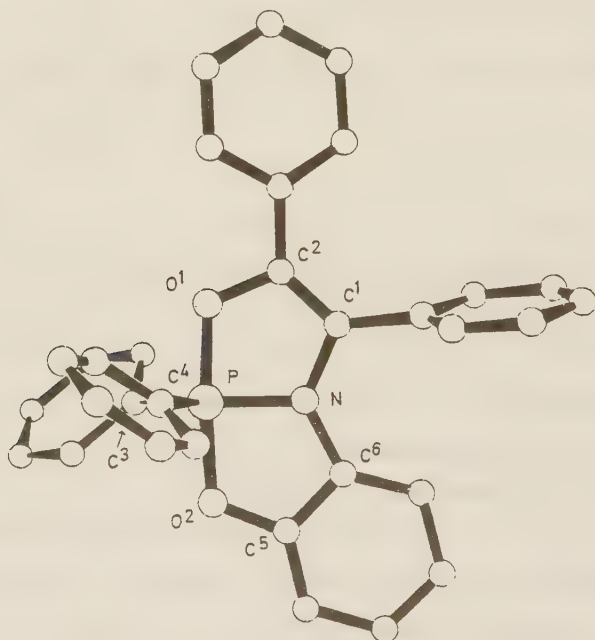


Abb.6: Molekülstruktur von Verb. 1.

Einige Bindungslängen [$\text{\AA}$] mit Standardabweichungen:

PO¹	=	1.700(5)	C¹ C²	=	1.329(5)
PO²	=	1.763(5)	C² O¹	=	1.376(5)
PN	=	1.703(6)	C² C⁵	=	1.347(8)
PC³	=	1.818(5)	C⁵ C⁶	=	1.391(9)
PC⁴	=	1.811(6)	C⁶ N	=	1.421(8)
			NC¹	=	1.427(5)

Verb. 1 kristallisiert monoklin, C2/c, mit $a = 24.556(5)$, $b = 8.816(5)$, $c = 23.220(4)$ $\text{\AA}$, $\beta = 97.22(2)^\circ$; $Z = 8$; $d_{\text{ber.}} = 1.29 \text{ g/cm}^3$.

Wie in fast allen strukturuntersuchten Phosphoranen (vgl. G 4) ist auch in Verb. 1 die Planarität des Äquators erhalten (Winkelsumme = 359.9° , Abweichungen von der Ebene $< 0.001 \overset{\circ}{\text{\AA}}$). Auffallend und unerwartet ist jedoch der große Unterschied in den beiden äquatorialen NPC-Winkeln (siehe Tabelle 22). Die OPO-Achse ist als Folge der kleinen Ringinnenwinkel am Phosphor deutlich geknickt. Mit seiner Abweichung von der Achsenlinearität ordnet sich Verb. 1 zwischen das Fünf/Sechs- und das Fünf/Vierring-Phosphoran ein:

$$(I) \quad 3.1^\circ < (\text{Verb. 1}) \quad 8.4^\circ < (II) \quad 15.6^\circ$$

Für (I) bleibt die Verzerrung der trigonal-bipyramidalen Ligandenanordnung damit auch insgesamt verhältnismäßig gering, für Verb. 1 und (II) wird sie erheblich; ihre beiden Strukturen unterscheiden sich jedoch voneinander grundsätzlich in der Richtung des Achsenknicks. In (II) ist die Achse in Richtung auf die äquatoriale Brücke eingeknickt, d.h. das äquatoriale N-Atom liegt in der durch die Knickung aus der Achse entstandenen OPN-Ebene senkrecht zur Äquatorebene. Die vom Molekülgerüst her mögliche C_{2h} -Symmetrie bleibt mit dieser 'ekliptischen' Anordnung für (II) erhalten.

In Verb. 1 stehen die beiden axialen O-Atome dagegen auf Lücke, d.h. die Achse ist in einen der beiden äquatorialen NPC-Winkel hinein geknickt. Dieser (NPC^3) wird damit größer, der andere (NPC^4) kleiner als 120° . Außerdem verlieren die beiden äquatorialen Phenylgruppen ihre Äquivalenz und Verb. 1 jede Symmetrie. Die Nichtäquivalenz der beiden exocyclischen Phosphoranbindungen ist nun aber kennzeichnend für die faciale Strukturalternative (B), und tatsächlich lassen sich die für Verb. 1 gefundenen Winkel in guter Näherung als beginnender (15%) Übergang (A) $\rightarrow$ (B) deuten:

Tabelle 22: Bindungswinkel [°] in Verb. 1 nach den Modellen (A) und (B) für einen 15%igen Übergang (A) → (B) und die gefundenen Werte mit Standardabweichungen

	(A)	(B)	Übergang	gefunden
O ¹ PO ²	180	120	171	171.6(3)
O ¹ PC ³	90	90	90	89.4(4)
O ¹ PC ⁴	90	120	94.5	94.7(4)
O ¹ PN	90	90	90	86.6(3)
O ² PC ³	90	90	90	89.7(4)
O ² PC ⁴	90	120	94.5	93.3(4)
O ² PN	90	90	90	87.6(3)
NPC ³	120	180	129	130.6(4)
NPC ⁴	120	90	115.5	116.5(4)
C ³ C ⁴	120	90	115.5	112.8(5)

Weitere Bindungswinkel: C¹NC⁶ = 129.2(5)

Oxazaphospholring : PO¹ C² = 115.5(4), O¹ C² C¹ = 112.7(4),
C² C¹ N = 109.3(4), C¹ NP = 114.9(4)

Benzooxazaphospholring: PO² C⁵ = 114.4(4), O² C⁵ C⁶ = 114.1(6)
C⁵ C⁶ N = 108.0(6), C⁶ NP = 115.9(4)

Als Angel dieses BPR-Übergangs fungiert C⁴, das ziemlich genau in der durch die Achsenknickung entstandenen, zur Äquatorebene senkrechten OPO-Ebene liegt (Winkelsumme = 359.6°). Am schwächsten ist die Übereinstimmung zwischen Modell- und gefundenem Wert für die beiden OPN-Winkel und den CPC-Winkel. Sie kann verbessert werden durch eine Modellverfeinerung, die nun doch wieder auf eine Annäherung an die 'ekliptische' Anordnung hinausläuft: Wegen der ringbedingt kleinen OPN-Winkel schneidet die OPO-Ebene den Winkel NPC³ nicht exakt als Halbierende, sondern näher an der PN-Bindung und der damit entlastete Winkel C³PC⁴ geht weiter zurück.

Auch bezüglich dieses Winkels ordnet sich Verb. 1 zwischen (I) und (II) ein:

$$(I) \quad 116.8^{\circ} > (\text{Verb. 1}) \quad 112.8^{\circ} > (II) \quad 111.3^{\circ}$$

Der Zusammenhang von Ringspannung und Innenwinkel am Phosphor kommt in der Struktur von Verb. 1 darin zum Ausdruck, daß der kürzeren C^1C^2 -Bindung der kleinere O^1PN -, der längeren C^5C^6 -Bindung der größere O^2PN -Winkel gegenübersteht.

Obwohl infolge des Achsenknicks der Phosphor als der eine Brückenkopf des Bicyclus weit außerhalb der Ebene der umgebenden Ringglieder (O^1, O^2, N) liegt (Winkelsumme = 345.8°), ist der Stickstoff als der andere Brückenkopf von seinen Nachbarn (P, C^1, C^6) streng planar umgeben (Winkelsumme = 360.0°). Dies wird dadurch möglich, daß zwar der Benzooxazaphosphol-Ring eine gute Ebene bildet, in der angenähert auch noch C^1 liegt, der andere Fünfring aber in der Briefumschlag-Konfiguration, mit dem Phosphor um $0.19 \text{ \AA}$ außerhalb der Ebene $O^1C^2C^1N$, vorliegt.

Bei den Bindungslängen ist der deutliche Unterschied zwischen der phenolischen PO^2 - und der enolischen PO^1 -Bindung bemerkenswert. Für die Strukturdiskussion wesentlich ist der verhältnismäßig große PN -Abstand. Er liegt zwischen dem für eine äquatoriale und dem für eine axiale PN -Bindung eines Phosphorans üblichen Bereich ($1.62 - 1.68 \text{ \AA}$ bzw. $1.73 - 1.78 \text{ \AA}$) und entspricht damit wiederum einem Übergang von (A) mit äquatorialer nach (B) mit axialer PN -Bindung. Im gleichen Sinn ist die PC^3 -Bindung etwas länger als die als Angel im Äquator verbleibende PC^4 -Bindung.

Verb. 12 kristallisiert monoklin, $P2_1/n$, mit $a = 10.173(2)$, $b = 8.988(2)$, $c = 21.053(4)$ Å; $\beta = 101.69(2)^\circ$; $Z = 4$; $d_{\text{ber.}} = 1.38 \text{ g/cm}^3$.

Die Äquatorplanarität ist auch bei Verb. 12 gewahrt (Winkelsumme = 360.0°). Dagegen ist der Brückenstickstoff nicht mehr planar, sondern infolge der Bicycluswinkelung leicht pyramidal (Winkelsumme = 353.4°). Daran und besonders gut am drastischen Unterschied der beiden vom Molekülgerüst her eigentlich äquivalenten Winkel NPO^3 und NPO^4 (Tabelle 23) wird die faciale Struktur bei Verb. 12 erkennbar. Die Achse O^3N ist um 7.6° geknickt und zwar von O^4 weg in den O^1PO^2 -Winkel hinein. Die Winkel am Phosphor lassen sich wie bei Verb. 1 als dieses Mal 85%iger Übergang von der meridionalen Anordnung (A) des Bicyclus zur facialen (B) beschreiben:

Tabelle 23: Bindungswinkel [$^\circ$] in Verb. 12 nach den Modellen (A) und (B) für einen 85%igen Übergang (A) $\rightarrow$ (B) und die gefundenen Werte mit Standardabweichungen

	(A)	(B)	Übergang	gefunden
O^1PO^2	180	120	129	134.0(1)
O^1PO^3	90	90	90	89.6(1)
O^1PO^4	90	120	115.5	110.4(1)
O^1PN	90	90	90	88.4(1)
O^2PO^3	90	90	90	86.9(1)
O^2PO^4	90	120	115.5	115.6(1)
O^2PN	90	90	90	89.3(1)
NPO^3	120	180	171	172.4(1)
NPO^4	120	90	94.5	93.5(1)
O^3PO^4	120	90	94.5	94.1(1)

weitere Bindungswinkel : $\text{O}^1\text{NC}^6 = 128.2(2)$

Oxazaphospholring : $\text{PO}^1\text{C}^2 = 113.7(2)$, $\text{O}^1\text{C}^2\text{C}^1 = 112.6(2)$
 $\text{C}^2\text{C}^1\text{N} = 109.8(2)$, $\text{C}^1\text{NP} = 111.9(2)$

Benzooxazaphospholring: $PO^2 C^5 = 115.3(2)$, $O^2 C^5 C^6 = 112.8(2)$
 $C^5 C^6 N = 109.0(2)$, $C^6 NP = 113.3(2)$

Dioxaphospholring : $PO^3 C^3 = 109.7(2)$, $O^3 C^3 C^4 = 105.2(3)$
 $C^3 C^4 O^4 = 105.3(3)$, $C^4 O^4 P = 113.8(2)$

Beim Wechsel von (A) nach (B) ändern sich die Bindungslängen im Bicyclengerüst von Verb. 1 und Verb. 12 bemerkenswert konsequent: Die dort axialen, hier äquatorialen PO^1 - und PO^2 -Abstände gehen um 8 bzw. 4% zurück; der dort äquatoriale, hier axiale PN-Abstand wächst um 3%. Im Zusammenhang damit werden die anschließenden beiden OC-Bindungen um 3% länger, die beiden NC-Bindungen um 2% kürzer. Die beiden PO-Bindungen des Dioxaphospholrings unterscheiden sich, da axial bzw. äquatorial stehend, um 4% voneinander, die anschließenden OC-Bindungen im umgekehrten Sinn um 2%.

Von den drei Fünfringen ist der Benzooxazaphospholring wie bei Verb. 1 planar (Winkelsumme = 539.7°), der Oxazaphosphol - wie auch der Dioxaphospholring sind dagegen nicht eben (Winkelsumme = 536.4° bzw. 528.1°).

G 3.3 Struktur des 2.1.3-Trimethyl-3-phenyl-1.3.4.5-tetra-
hydrospiro[[1.2 λ^5]azaphospholo[2.1-b][1.3.2 λ^5]benzooxa-
zaphosphol-4(1H),2-[1.3.2 λ^5]diazaphosphol](Verb. 74)

Die Struktur von Verb. 12 läßt die Begünstigung von (A) durch die Polaritätsregel noch in einem 15%-Übergang von (B) nach (A) erkennen (vgl. Tabelle 23). Diese Begünstigung von (A) fällt bei 74 weg (Achsenatome O,C für (A) bzw. N,N für (B)). Deshalb ist hier die faciale Alternative (B) noch besser verwirklicht als bei 12. Dies zeigt sich in geringeren Winkelabweichungen von den TBP-Winkeln

(vgl. Tabelle 24) und auch in der längeren axialen PN^1 -Bindung im Vergleich zur PN -Bindung bei 12.

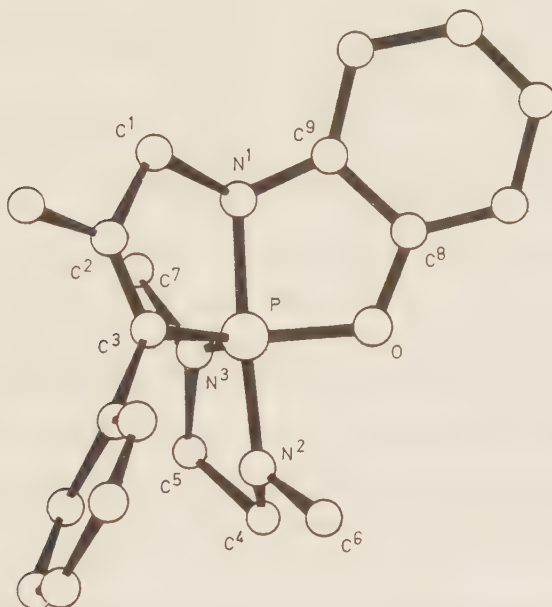


Abb.8: Molekülstruktur von Verb. 74.

Verb. 74 kristallisiert triklin, $P1$, mit $a = 12.257(5)$, $b = 18.038(3)$, $c = 9.336(2)$ Å; $\alpha = 111.40(1)^\circ$, $\beta = 90.86(2)^\circ$, $\gamma = 95.05(5)^\circ$; $Z = 4$; $d_{\text{ber.}} = 1.23 \text{ g/cm}^3$.

Die Elementarzelle enthält 2×2 kristallographisch verschiedene Moleküle (74a und 74b). Wie aus den Winkelabweichungen für die Achsen- und Äquatorwinkel von 180° bzw. 120° zu entnehmen ist (vgl. Tabelle 24), kommt 74a der idealen facialen Form (B) näher als 74b. In Übereinstimmung damit sind auch die Bicyclenhälften bei 74a stärker gegeneinander gewinkelt als bei 74b (Winkelsumme am

N¹-Brückenkopf: 346.2° für 74a bzw. 349.4° für 74b), und auch die PN¹-Bindung ist bei 74a länger als bei 74b.

Die Planarität des Äquators (Winkelsumme jeweils 359.9°) und auch die des Benzooxazaphospholrings (Winkelsumme 540.1° bzw. 539.4°) ist in beiden Fällen gewahrt. Der Azaphospholring ist in 74b planar (539.3°) in 74a nicht (537.7°); der Diazaphospholring ist in beiden Fällen nicht planar (526.3° bzw. 526.1°).

Die im Vergleich zur PN-Bindung bei 12 längeren PN¹-Bindungen bei 74a,b lassen sich als Folge der stärkeren Hinorientierung zur Form (B) verstehen. Daher sollte für die PO-Bindungslängen ein kleinerer Wert als für die phenolische PO-Bindung in 12 erwartet werden. Die PO-Bindungen in 74a,b sind jedoch um 0.06 bzw. 0.08 Å länger als diese. Desgleichen sind auch die PC³-Bindungen um 0.03 Å länger als die äquatorialen PC-Bindungen in Verb. 1.

Tabelle 24: Bindungslängen [$\overset{\circ}{\text{Å}}$] und Bindungswinkel [$^{\circ}$] von 74a,b mit Standardabweichungen:

	Bindungslängen			Bindungswinkel	
	<u>74a</u>	<u>74b</u>		<u>74a</u>	<u>74b</u>
PO	1.693(2)	1.710(2)	C ³ PO	124.4(1)	128.8(1)
PC ³	1.849(3)	1.843(3)	C ³ PN ²	94.8(1)	94.2(1)
PN ¹	1.819(2)	1.803(2)	C ³ PN ³	119.3(1)	118.9(1)
PN ²	1.735(2)	1.732(2)	C ³ PN ¹	86.6(1)	86.5(1)
PN ³	1.663(2)	1.670(2)	OPN ²	89.0(1)	89.2(1)
C ¹ C ²	1.499(5)	1.490(4)	OPN ³	116.2(1)	112.2(1)
C ² C ³	1.335(4)	1.334(4)	OPN ¹	87.1(1)	86.4(1)
OC ³	1.377(4)	1.376(3)	N ¹ PN ²	175.9(1)	174.8(1)
C ⁸ C ⁹	1.400(3)	1.388(5)	N ¹ PN ³	93.7(1)	94.7(1)
C ⁹ N ¹	1.380(4)	1.375(4)	N ² PN ³	89.0(1)	89.4(1)
N ¹ C ¹	1.448(4)	1.439(5)			
N ² C ⁴	1.447(4)	1.464(4)			
C ⁴ C ⁵	1.503(5)	1.499(6)			
C ⁵ N ³	1.467(5)	1.458(4)			

weitere Bindungswinkel :	$C^1 N^1 C^9$	118.6(3)	119.9(2)
Azaphospholring :	$PC^3 C^2$	113.7(2)	114.0(2)
	$C^3 C^2 C^1$	115.7(3)	115.8(3)
	$C^2 C^1 N$	107.2(2)	107.1(2)
	$C^1 NP$	114.5(3)	115.9(2)
Benzooxazaphospholring :	POC^8	116.4(1)	115.9(2)
	$OC^8 C^9$	112.7(3)	112.5(3)
	$C^8 C^9 N^1$	110.8(3)	111.0(2)
	$C^9 N^1 P$	113.1(2)	113.6(2)
Diazaphospholring :	$PN^2 C^4$	112.9(2)	111.4(2)
	$N^2 C^4 C^5$	103.1(2)	103.5(3)
	$C^4 C^5 N^3$	105.3(3)	106.0(3)
	$C^5 N^3 P$	116.0(2)	115.8(2)

G 3.4 Allgemeiner Strukturüberblick

Nach dem elektrostatischen Modell ist die trigonale Bipyramide für ein AB_5 -Molekül die energetisch günstigste Anordnung [154]. Jede andere Anordnung geringerer Symmetrie hat einen höheren Energieinhalt. Wie Abb. 9 zeigt, bleibt der Energieanstieg jedoch relativ gering, wenn sich bei beibehaltener C_{2v} -Restsymmetrie die Winkel ϕ_x und ϕ_y um gleich große Beträge ändern. Die beiden trigonalen Bipyramiden T und T' bilden die tiefsten Stellen in einem Energietal, in dem als flacher Sattel auch die quadratische Pyramide Q mit $\phi_x = \phi_y = 104.1^\circ$ liegt. Die Bewegung entlang der strichpunktierten Linie entspricht einem Berry-Pseudorotationsübergang und die Energiedifferenz zwischen T und Q somit seiner Aktivierungsenergie.

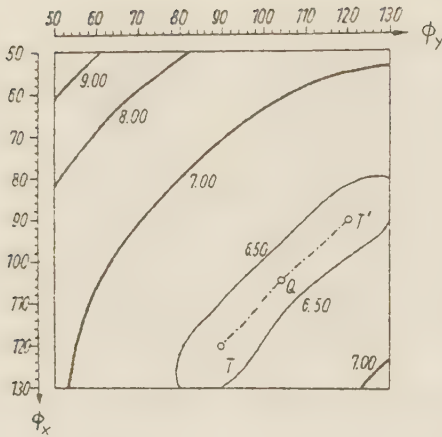


Abb.9: Energiediagramm
(el.stat.Modell)

$$T=T' \triangleq 6.4746; Q \triangleq 6.4836$$

Die Höhenlinien geben den Energieinhalt in $e^2/\text{\AA}$ an; Umrechnungsfaktor in kcal/mol 332.0.

Bis auf den etwas kleineren Apex-Basis-Winkel ($\Phi=\theta=99.8$) der quadratischen Pyramide beim günstigsten Übergang von einer TBP zur anderen, liefert das MO-Modell [155] eine analoge Beschreibung der energetischen Verhältnisse beim AB_5 -Molekül (Abb.10).

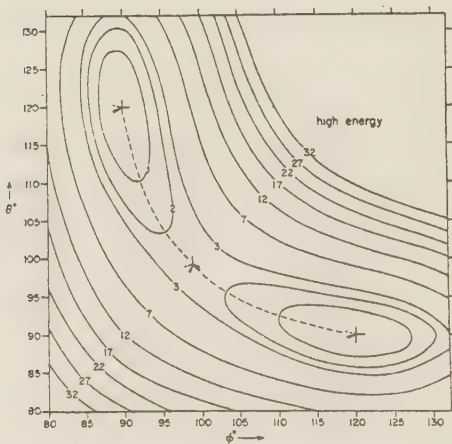
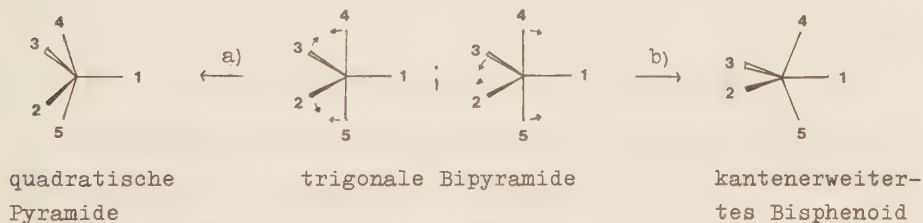


Abb.10: Energiediagramm
(MO-Modell)

Höhenlinien in kcal/mol

Tatsächlich lassen sich alle Phosphoranstrukturen als mehr oder weniger starke Verzerrungen der TBP beschreiben. Lediglich PF_5 und $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ bilden eine Ausnahme, sie besitzen exakte TBP-Struktur. Die Verzerrung der TBP-Geometrie erfolgt aber nicht willkürlich. So bleibt in fast allen Fällen die Äquatorplanarität gewahrt, und es werden nur solche Winkel am Phosphor gefunden, die Punkten nahe der Sohle des Energietals in den Abb. 9,10 entsprechen. Bezüglich der Verzerrungsrichtung müssen zwei Fälle unterschieden werden:



a) Das Paar der Achsenbindungen knickt in eine äquatoriale Lücke, die sich daraufhin aufweitet: Winkel $(4-5) < 180^\circ$, Winkel $(2-3) > 120^\circ$. Damit nähert sich die Struktur einer quadratischen Pyramide an. Diese Verzerrung wird auch in einer jüngst von HOLMES erschienenen Arbeit an 16 Phosphoranbeispielen diskutiert [168]. Da sie dieselbe Richtung hat wie der BPR-Mechanismus, könnte man sie als BPR-Verzerrung bezeichnen.

b) Die beiden axialen Bindungen sind auf eine äquatoriale Bindung hin geknickt. Dadurch wird der dieser Bindung gegenüberliegende Winkel entlastet und geht zurück: Winkel $(4-5) < 180^\circ$, Winkel $(2-3) < 120^\circ$. Auch diese Verzerrung besitzt C_{2v} -Symmetrie und hat in den Energiediagrammen ihren Platz in der Verlängerung des QP/TBP-Übergangs über die TBP hinaus. Da dort die Energie auch

tatsächlich keineswegs jäh ansteigt, waren solche Verzerrungen auch durchaus zu erwarten, sind aber bislang nicht diskutiert worden. Den entstehenden Körper könnte man als kantenerweitertes Bisphenoid, die Verzerrung, da sie dem BPR-Mechanismus entgegengerichtet ist, als anti-BPR-Verzerrung bezeichnen.

Welche der beiden Verzerrungsmöglichkeiten vorliegt, kann aus den Winkeln am Phosphor ersehen werden. Für a) gilt:

$$(1-4) + (1-5) + (4-5) = 360^{\circ} ; (2-3) > 120^{\circ} ; (1-2) = (1-3) < 120^{\circ}$$

Für b) gilt:

$$(1-4) + (1-5) = (4-5); (2-3) < 120^{\circ} , (1-2) = (1-3) > 120^{\circ}$$

34 der 44 bislang bekannten Phosphoranstrukturen erfüllen die Gleichung für a) bzw. b) genau (Abweichung $\leq 0.3^{\circ}$) und können damit eindeutig a) oder b) zugeordnet werden. Bei den restlichen 10 Beispielen liegen der Phosphor und die Atome in 1,4- und 5-Position nicht mehr in einer Ebene. Doch sind die Abweichungen für die Gleichungen a) und b) klein genug ($0.4-1.0^{\circ}$), so daß sie sich näherungsweise a) oder b) zuordnen lassen, je nachdem welche Gleichung besser erfüllt wird. Um die TBP-Verzerrung auch quantitativ deutlich zu machen, wird der Winkel (2-3) bei a) gegen den Winkel (4-5), bei b) gegen dessen Gegenwinkel (4'-5') aufgetragen (Abb. 11). Dadurch wird erreicht, daß alle Strukturen, die zur quadratischen Pyramide hin tendieren, von der TBP aus nach links, alle, die zum kantenerweiterten Bisphenoid hin tendieren, von der TBP aus nach rechts angeordnet sind.

Winkel(2-3)

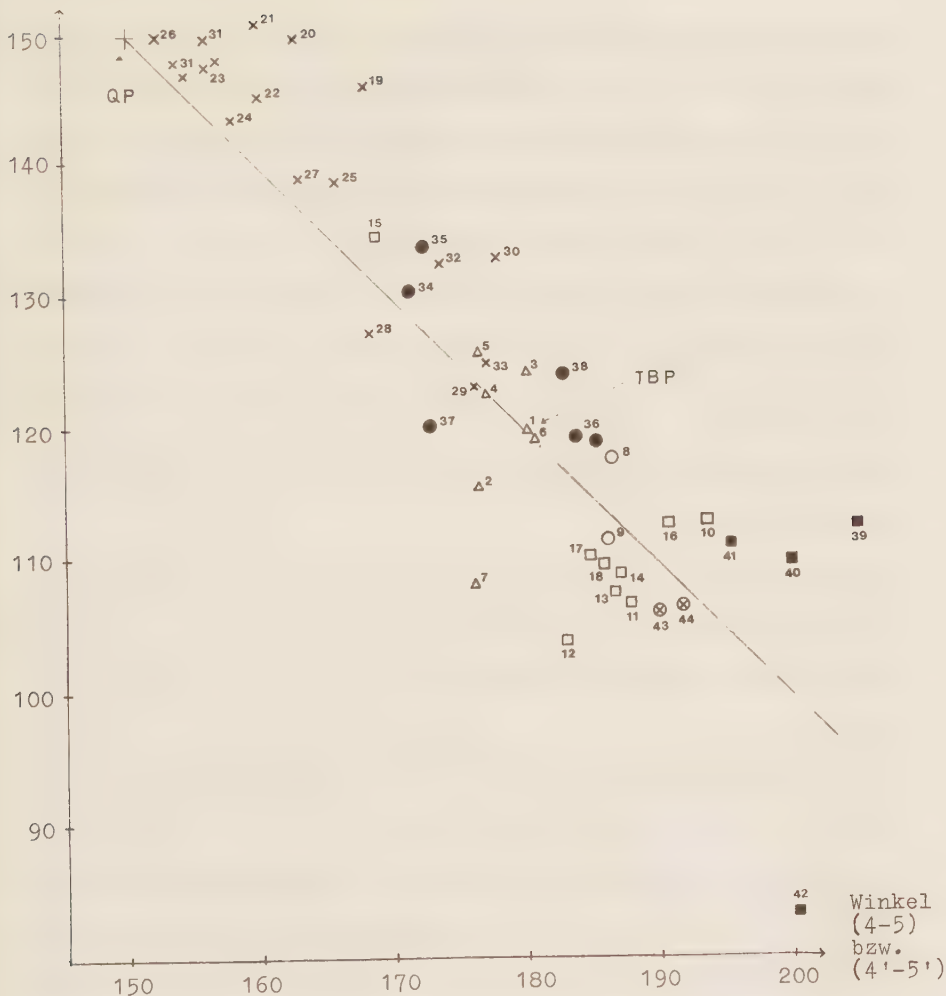


Abb.11: Verzerrung der TBP bei Phosphoranen

(Winkel: Tab.25)

- △ acyclisch
- monocyclisch (Fünfring)
- monocyclisch (Vierring)
- × spirocyclisch
- bicyclisch (Fünf-Sechsring)
- bicyclisch (Vier-Fünfring)
- ⊗ Adamantangerüst

Wie Abb. 11 zeigt, gruppieren sich die Punkte für die Phosphoranstrukturen um die Gerade durch die TBP und die QP mit $(2-3) = (4-5) = 150^\circ$. Die Richtung der TBP-Verzerrung, weniger ihr Ausmaß, ist dabei für einen bestimmten Verbindungstyp weitgehend charakteristisch.

Bei den acyclischen Beispielen ist die Verzerrung der TBP im allgemeinen gering. Der kleine Äquatorwinkel $(2-3)$ bei 7 und in geringerem Maße bei 2 ist auf den induktiven Effekt der Fluorsubstituenten in 2-, 3-Position und der dadurch geringeren Abstoßungen zwischen den Bindungselektronen dieser beiden PF-Bindungen zurückzuführen.

Der Ringinnenwinkel am Phosphor von etwas kleiner als 90° bedingt bei den monocyclischen Fünfringphosphoranen 8,9 eine geringfügige Verzerrung der TBP hin zu einem kantenerweiterten Bisphenoid.

Aufgrund des noch kleineren Ringinnenwinkels ist diese Verzerrung bei den Vierringphosphoranen erheblich. Der etwas kleinere Winkel $(2-3)$ bei 12 ist wie bei 2 und 7 auf die Fluorsubstituenten zurückzuführen. Lediglich 15 ist auf eine quadratische Pyramide hin verzerrt. Vermutlich liegt dies am großen CCl_3 -Substituenten, der einen Achsenknick in den gegenüberliegenden (NPF)-Winkel erzwingt.

Alle spirocyclischen Phosphorane (19-33) folgen a). Die Verzerrung der TBP hin zur QP ist immer dann besonders groß, wenn die einzelnen Ringe symmetrisch sind.

Bei den bi- und tricyclischen Phosphoranen, die nur Fünf- oder Sechsringe enthalten, ist die Verzerrungsrichtung nicht einheitlich. Ihre Strukturen tendieren entweder hin zur quadratischen

Pyramide (34,35,37; vgl. auch Kap. G 3.1,2) oder, weniger ausgeprägt, zum kantenerweiterten Bisphenoid.

Dagegen liegt bei den Bicycloheptanphosphoranen (39-42) und bei den Beispielen mit Adamantangerüst Fall b) vor. Der extrem kleine Winkel (2-3) bei 42 ist auf den diäquatorialen Vierring zurückzuführen.

Tabelle 25: Bindungswinkel am Phosphor für die Phosphorane 1-44

Nr.	1-2	1-3	2-3	1-4	1-5	2-4	2-5	3-4	3-5	4-5	4-5 ⁺⁺
1.	120	120	120	90	90	90	90	90	90	180	
2.	122.2		(115.6) ⁺							(176.4)	
3.	118.0		(124.0)	89.9						(179.8)	(180.2)
4.	119.6	117.8	122.6	91.9	91.1	92.7	86.6	86.3	91.5	176.9	
5.	118.3	116.2	125.5	91.4	91.6	89.0	88.2	87.9	92.1	176.6	
6.	120.4		119.3	89.9		90.2				(179.8)	(180.2)
7.	125.8	126.1	108.1	92.1	91.7	89.5	89.0	87.7	89.2	176.0	
8.	128.3	113.9	117.6	86.8	87.4	90.6	94.9	88.8	91.4	173.7	186.3
9.	123.9	124.3	111.8	86.7	89.3	91.9	90.3	90.4	91.8	176.0	184.0
10.	127.3	119.3	112.7	75.5	91.0	91.2	93.6	96.1	94.4	165.8	194.2
11.	119.5	125.8	106.8	71.3	101.2	85.0	99.4	87.2	97.3	172.4	187.6
12.	127.5		103.9	77.9	99.1	92.0	88.5			(177.0)	(183.0)
13.	126.7	125.6	107.6	79.8	93.5	92.2	88.8	95.9	90.9	(173.3)	(186.7)
14.	122	128	109	80.6	92.5	97.9	91.8	91.7	87.0	(173.1)	(186.9)
15.	107.9	117.7	134.3	99.8	90.6	90.6	87.7	79.9	93.9	169.3	
16.	123.8	123.3	113.0	78.6	90.7	95.6	89.1	96.7	90.3	169.3	190.7
17.	125.0	124.6	110.0	80.5	94.5	92.3	90.2	92.9	90.4	175.0	185.0
18.	123.8	126.7	109.4	80.7	93.6	92.8	91.0	93.6	89.3	174.3	
19.	106.6	107.3	146.1	96.0	95.8	85.7	91.7	91.2	84.5	168.2	185.7
20.	105.3	105.0	149.8	98.3	98.8	84.6	90.5	91.0	85.1	162.9	
21.	103.3	105.4	151.4	98.0	102.0	83.3	91.5	92.4	83.0	160.0	
22.	108.5	106.1	145.4	100.0	100.0	90.0	84.0	84.2	89.9	160.0	
23a)	106.1	105.6	148.1	102.1	101.1	82.8	90.8	90.2	83.5	156.9	
b)	105.9	106.4	147.7	102.3	101.4	83.0	89.6	89.9	84.4	156.2	
24.	109.4	107.2	143.5	101.6	100.4	81.2	91.4	90.6	83.0	158.0	
25.	111.0	110.0	139.0	98.6	95.4	88.7	84.8	84.3	92.3	165.9	
26.	105.8	102.2	150.0		104.9	77.5	90.5	83.3	92.6	152.5	
27.	109	112	139	99	97	81	91	89	88	163	
28.	114.9	117.1	127.3	98.8	92.6	92.8	85.0	87.6	84.6	168.3	
29.			123.3			89.7	92.9	91.8	88.6	176.6	
30.	113.0	113.1	133.9	90.9	90.9	91.6	88.4	87.8	90.8	178.1	
31a)	110.7	101.6	147.7	100.0	105.6	90.3	78.1	85.0	92.7	154.2	
b)	112.6	100.6	146.6	99.6	105.7	91.5	75.9	86.2	92.3	154.5	
c)	110.0	100.5	149.5	99.4	104.4	88.7	80.7	86.1	92.3	156.1	

Fortsetzung Tabelle 25

Nr.	1-2	1-3	2-3	1-4	1-5	2-4	2-5	3-4	3-5	4-5	4'-5'
32.	110.3	116.5	133.1	94.5	91.9	89.7	88.4	84.1	92.7	173.5	
33.	116.8	117.8	125.3	93.5	89.4	80.0	98.1	100.2	79.0	177.1	
34.	112.8	116.5	130.6	94.7	93.3	89.4	89.7	86.6	87.6	171.6	
35.	115.6	110.4	134.0	93.5	94.1	89.3	86.9	88.4	89.6	172.4	
36a.)	124.4	116.2	119.3	87.1	89.0	86.6	94.8	93.7	89.0	175.9	184.1
b)	128.8	112.2	118.9	86.4	89.2	86.5	94.2	94.7	89.4	174.8	185.2
37.	119.3	120.0	120.0	87.6	100.2	87.6	88.7	87.1	88.8	172.2	
38.	119.1	116.8	124.0	89.0	88.3	87.3	92.7	89.1	93.5	176.9	183.1
39.	122.2	125.0	112.8	82.9	71.9	91.8	102.4	97.4	96.2	154.7	205.3
40.	125.8	122.8	109.9	86.0	74.2	97.2	92.0	99.7	93.7	159.9	200.1
41.	(124.4)	(124.4)	111.3	88.0	76.4	92.0	92.0	92.0	(164.4)	(195.6)	
42.	141.1	133.4	82.9	88.1	71.6	99.0	96.0	101.0	94.3	159.7	200.3
43.	129.5	123.1	106.3	83.8	86.4	87.0	97.1	89.4	98.4	169.8	190.2
44.	121.7	130.1	106.6	83.3	85.2	89.6	100.2	85.9	98.3	167.7	192.3

+ Die eingeklammerten Werte sind aufgrund der angegebenen Molekülsymmetrie berechnet.

++ Der Winkel (4'-5') ist der Gegenwinkel zu (4-5).

Strukturen der Phosphorane 1-44:

Der Substituent, von dem die Achse (4.5) weg geknickt ist oder zu dem der Achsenknick hin erfolgt, nimmt in den folgenden Strukturformeln jeweils die Position 1 der TBP ein.



1.



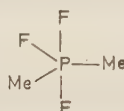
[169]

2.



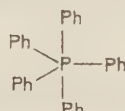
[169]

3.



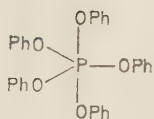
[169]

4.



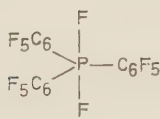
[170]

5.



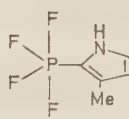
[171]

6.



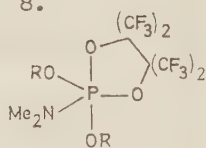
[172]

7.



[173]

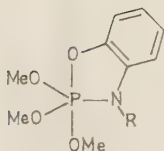
8.



[174]

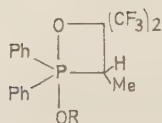
R = C₆H₄Br(P)

9.



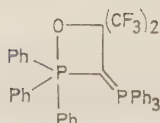
[175]

10.



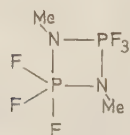
[176]

11.



[177]

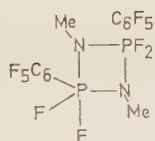
12.



[178]

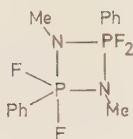
R = C₆H₃Me₂ (2.6) R = CH(CF₃)₂

13.



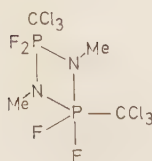
[179]

14.



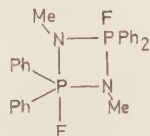
[180]

15.



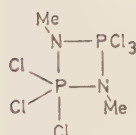
[181]

16.



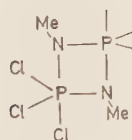
[182]

17.



[183]

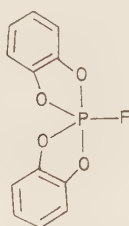
18.



vgl. auch 33.

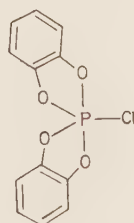
[184]

19.



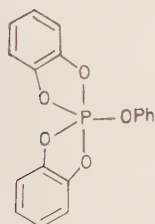
[185]

20.



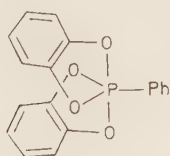
[186]

21.



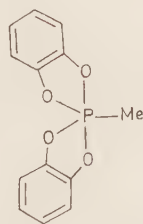
[187]

22.



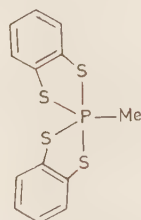
[188]

23.



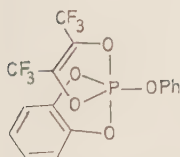
[185]

24.



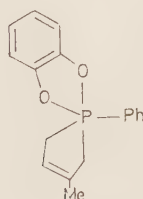
[189]

25.



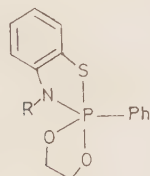
[190]

26.



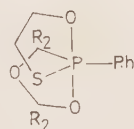
[191]

27.



[192]

28.

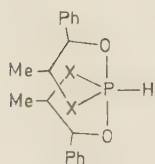


[193]

R = C₆H₃Me₂ (2.6)

R = CF₃

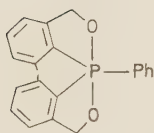
29.



[194]

X = NMe

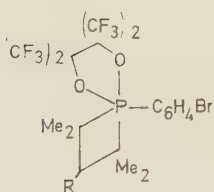
30.



[195]

- = CH₂OH

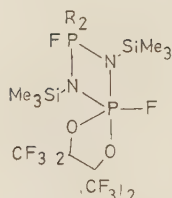
31.



[196]

R = H, Me

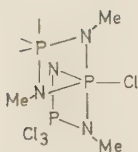
32.



[197]

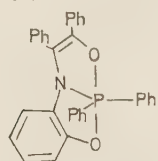
R₂ = O₂C₂(CF₃)₂

33.



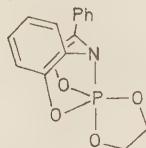
[184]

34.



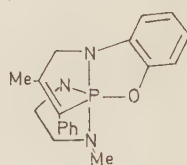
Verb. 1

35.



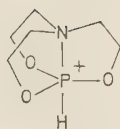
Verb. 12

36.



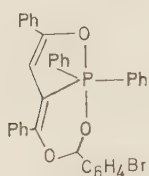
Verb. 74

37.



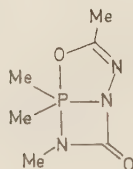
[150]

38.



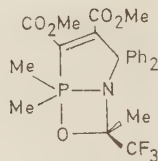
[58]

39.



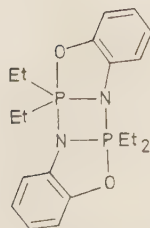
[92]

40.



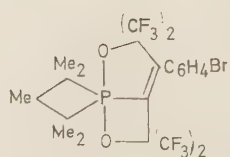
[198]

41.



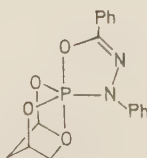
[59]

42.



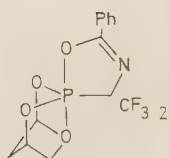
[85]

43.



[199]

44.



[200]

H

Experimenteller Teil

Analysen und Spektren

Die C-, H- und N-Werte wurden durch Verbrennungsanalysen bestimmt. Die Schmelzpunkte wurden im offenen Röhrchen gemessen und nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden als Nujolverreibungen an einem Perkin-Elmer Infracord aufgenommen, die ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektren an einem Varian-HR-100-Gerät. Die chemischen Verschiebungen sind auf 85%ige H_3PO_4 (extern) bzw. CFCl_3 (intern) als Standard bezogen und zu tiefem Feld hin negativ angegeben. Die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren erfolgte auf einem Varian-A-60-Gerät; als Standard fungierte internes TMS; die Verschiebungen sind zu tiefem Feld hin positiv angegeben.

Lösungsmittel

C_6H_6 , CH_2Cl_2 und CHCl_3 wurden mit Merck-Molekularsieb ($5 \overset{\text{O}}{\text{\AA}}$) absolutiert.

CH_3CN wurde nach 24stündigem Rückflußkochen destilliert und über Merck Molekularsieb ($3 \overset{\text{O}}{\text{\AA}}$) getrocknet.

Ausgangsverbindungen

PCl_3 , Ph_2PCl , PhMePCl und P(OMe)_3 sind käuflich und wurden vor ihrer Verwendung destilliert.

Me_2PCl wurde durch HCl -Abspaltung aus einem Industrieprodukt mit anschließender Kolonnendestillation gewonnen.

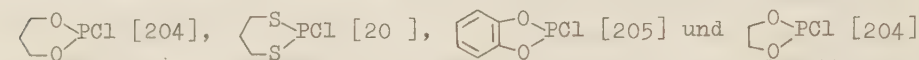
$(\text{Me}_2\text{N})\text{MePCl}$ war durch partielle Dimethylaminolyse von MePCl_2 erhältlich [201].

$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$ entstand bei der Konproportionierung von $\text{P(NMe}_2)_3$ und PCl_3 [17], wobei

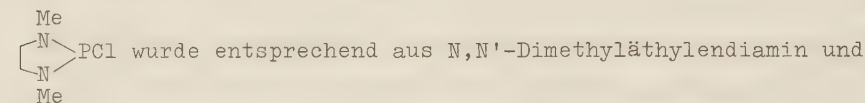
P(NMe₂)₃ durch Dimethylaminolyse von PCl₃ gewonnen wurde [202].

(PhO)₂PCl wurde aus Phenol und PCl₃ dargestellt [203], während

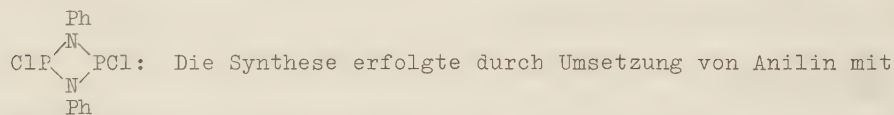
(MeO)₂PCl am einfachsten durch Konproportionierung von P(OMe)₃ und PCl₃ zugänglich ist.



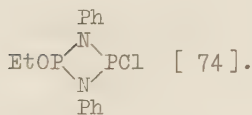
wurden durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole bzw. Thiole mit PCl₃ gewonnen.



PCl₃ dargestellt [206].



PCl₃ [207]: die partielle Alkoholyse lieferte



Benzil-mono-o-hydroxyanil wurde aus Benzil und o-Aminophenol dargestellt [208].

Diacetyl-mono-acetylhydrazon wurde bei der Umsetzung von Diacetyl mit Acethydrazid erhalten [209], während aus 1.2-Naphthochinon und Benzhydrazid

2-Benzoyl-azo-naphthol-(1) entstand [210].

1-Benzoyl-5-phenyl-3-phenylformazan wurde aus Benzhydrazid und Benzphenylhydrazidchlorid in Gegenwart von Et₃N gewonnen [211].

Benzil-mono-(2-pyridyl)-Hydrazon wurde aus Benzil und 2-Hydrazinopyridin dargestellt [76].

1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol und 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol sind käuflich. Salicylidenacetophenon [212], Salicylidenacetylacetone [213] und Salicyliden-3-methyl-cyclohexanon [214] sind durch Umsetzung von Salicylaldehyd mit dem entsprechenden Keton zugänglich.

Zimtaldehyd-o-hydroxyanil wurde aus Zimtaldehyd und o-Aminophenol gewonnen [215], wie auch

p-Nitrobenzaldehyd-o-hydroxyanil aus p-Nitrobenzaldehyd und o-Aminophenol [216].

Acetylendicarbonsäuremethylester, Propiolsäuremethylester, Azodicarbonsäureäthyl- bzw. -benzylester und Tetracyanäthylen sind käuflich.

p-Nitro-benzyliden-malonsäuredimethylester erhält man bei der Umsetzung äquimolarer Mengen p-Nitrobenzaldehyd und Malonsäuredimethylester in Gegenwart von Piperdin [217].

p-Nitro-benzyliden-acetylaceton wurde analog zur bekannten m-Nitro-Verbindung dargestellt [218].

Versuche 1-7: 1.2-Diphenyl[1.3.2 λ^5]oxazaphospholo[2.3-b]
[1.3.2 λ^5]benzooxazaphosphole 1-7 (An.Dat.,Tab.26)

6.0 g Benzil-mono-o-hydroxyanil und 2 g Et₃N (je 20 mmol) in 30 ml trockenem Benzol wurden unter N₂ tropfenweise mit 20 mmol des Chlorphosphins in 10 ml Benzol versetzt. Die entstandene Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das quantitativ ausgefallene Et₃NHCl wurde abgefrittet und mit 30 ml Benzol gewaschen. Aus dem Filtrat wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das zurückgebliebene Produkt kristallisierte spontan oder nach Zugabe von wenig CH₂Cl₂; in jedem Fall konnte aus CH₃CN umkristallisiert werden. Die Ausbeute lag im allgemeinen über 80%, lediglich 5 war nur in 50%iger Ausbeute erhältlich. In diesem Fall zeigte das ³¹P-Spektrum des Rohprodukts mehrere Signale zwischen 0 und -50, die nicht zugeordnet werden konnten.

Versuch 8: Darstellung von 7 durch Umsetzung mit P(OMe)₃

15 g (50 mmol) Benzil-mono-o-hydroxyanil und 12.4 g (100 mmol) P(OMe)₃ wurden ohne Lösungsmittel auf 100° erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gehalten. Aus der sich bildenden Lösung wurde fortwährend das entstandene MeOH abdestilliert. Nach beendeter Reaktion wurde das überschüssige P(OMe)₃ destillativ entfernt. Der dunkelgelbe, kristalline Rückstand wurde aus CH₃CN umkristallisiert. Die resultierenden, farblosen Kristalle erwiesen sich als Verb. 7, Ausbeute: 11.8 g (60%).

Versuche 9-13: 1.2-Diphenylspiro[1.3.2 λ^5]oxazaphospholo[2.3-b]
[1.3.2 λ^5]benzooxazaphosphole 8-12 (An.Dat.,Tab.27)

Die Durchführung dieser Versuche erfolgte völlig analog zu den Versuchen 1-7, Ansatz jeweils 20 mmol. Im Fall der Brenzkatechin-

verbindung 11 blieb als Rohprodukt ein dunkles Öl zurück. Nach kurzem Aufkochen in CH_3CN fiel 11 als blaßgrüner Kristallkuchen an. In allen anderen Fällen resultierten kristalline Rohprodukte, die durch Kochen in CH_3CN gereinigt wurden, Ausbeuten zwischen 70 und 90%.

Versuche 14, 15: 1.2-Diphenylspiro[1.3.2 λ^5]oxazaphospholo
[1.3.2 λ^5]benzooxazaphospholo-4.2-[1.3.2 λ^5 .
4 $\lambda^{3,5}$]diazadiphosphetidine 13, 14 (Tab.27)

Versuchsdurchführung siehe Versuche 1-7; eingesetzte Mengen:

Versuch 14: 1.6 g (5 mmol) Chlorphosphin, 1 g Et_3N und 3 g
Benzil-mono-o-hydroxyanil (je 10 mmol)

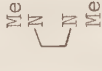
Versuch 15: 1.6 g (5 mmol) Chlorphosphin, 0.5 g Et_3N und 1.5 g
Benzil-mono-o-hydroxyanil (je 5 mmol)

Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb bei Versuch 14 ein farbloses Öl, das nach Zugabe von wenig CH_3CN kristallisierte, Ausbeute an Verb. 13, 3.5 g (83%). Gleichfalls ein farbloses Öl wurde bei Versuch 15 erhalten; die Spektren zeigten ein (10:1)-Isomerengemisch an, nach mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur (und auch nach weiteren zwei Wochen) ein (7:9)-Gemisch. Ein kristallines Produkt (Verb. 14) dieser Zusammensetzung wurde auch nach halbstündigem Erhitzen in CH_3CN auf 80° und Abkühlen erhalten, Ausbeute: 2.2 g (73%).

Versuch 16: Schwefelung von Verb. 14

In einem NMR-Rohr wurden 0.4 g (0.7 mmol) 14 in 2 ml CDCl_3 mit 0.025 g (0.08 mmol) Schwefel versetzt. Nach etwa einer halben Stunde war der Schwefel vollständig gelöst. Die Spektren zeigten die Bildung von Verb. 15 an, Isomerenverhältnis 7:9 wie bei 14.

Versuch	Verb.	R ¹	R ²	Farbe Fp. [°C]	Summenformel Molmasse	Ber. Gef.	C	H	N
1	<u>1</u>	Ph	Ph	gelb 177-178	C ₃₂ H ₂₄ NO ₂ P 485.5	79.14 79.20	4.98 4.98	2.88 2.88	
2	<u>2</u>	Me	Ph	farblos 160	C ₂₇ H ₂₃ NO ₂ P 423.5	76.57 76.23	5.24 5.32	3.31 3.40	
3	<u>3</u>	Me	Me	farblos 158-160	C ₂₂ H ₂₀ NO ₂ P 361.4	73.12 71.31	5.58 5.77	3.88 3.90	
4	<u>4</u>	Me	NMe ₂	blaßgelb 105-107	C ₂₃ H ₂₃ N ₂ O ₂ P 390.4	70.75 69.86	5.94 5.97	7.17 7.23	
5	<u>5</u>	NMe ₂	NMe ₂	farblos 134-135	C ₂₄ H ₂₆ N ₃ O ₂ P 419.5	68.69 68.66	6.25 6.56	10.01 10.37	
6	<u>6</u>	OPh	OPh	farblos 100-102	C ₃₂ H ₂₄ NO ₄ P 517.5	74.26 73.48	4.67 4.84	2.71 2.77	
7,8	<u>7</u>	OMe	OMe	farblos 148-150	C ₂₂ H ₂₀ NO ₄ P 393.4	67.17 66.99	5.12 5.12	3.56 3.98	

Versuch	Verb.	R ¹	R ²	Farbe Fp. [°C]	Summenformel Molmasse	Ber. Gef.	C	H	N
9	<u>8</u>			farblos 166-168	C ₂₃ H ₂₀ N ₄ O ₄ P 405.4	68.12 68.65	68.12 68.65	4.97 5.27	3.45 3.09
10	<u>9</u>			gelb 161-162	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ O ₂ PS ₂ 437.5	63.12 62.52	63.12 62.52	4.61 4.81	3.20 3.38
11	<u>10</u>			farblos 208 u.Z.	C ₂₄ H ₂₄ N ₃ O ₂ P 417.5	69.04 67.42	69.04 67.42	5.79 5.77	10.06 10.13
12	<u>11</u>			blaugrün 125 u.Z.	C ₂₆ H ₁₈ N ₄ O ₄ P 439.4	71.04 70.29	71.04 70.29	4.13 4.16	3.19 3.25
13	<u>12</u>			farblos 140	C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O ₄ P 391.4	67.51 68.01	67.51 68.01	4.64 4.72	3.58 3.70
14	<u>13</u>			farblos 190 u.Z.	C ₅₂ H ₃₈ N ₄ O ₄ P ₂ 844.9	73.89 74.18	73.89 74.18	4.53 4.58	6.63 6.89
15	<u>14</u>			farblos 155-157	C ₅₄ H ₃₉ N ₃ O ₃ P ₂ 589.6	69.26 70.39	69.26 70.39	4.96 5.17	7.13 6.94

Versuche 17-22: 1.2-Dimethyl[1.3.2 λ^5]oxazaphospholo[2.3-b]
[1.3.2 λ^5]oxadiazaphosphole 16-21 (Tab.28)

Zu einer Suspension von 20 mmol Diacetyl-mono-acylhydrazon und 20 mmol (2g) Et₃N in 30 ml trockenem Benzol wurden unter Gegenleiten eines N₂-Stromes 20 mmol Ph₂PCl bzw. Me₂PCl (mit wenig Benzol verdünnt) zugetropft. Das Eintreten der Reaktion zeigte ein Aufhellen der Suspension unter gleichzeitiger Gelbfärbung an. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie gewohnt: Abfritten und Waschen des Et₃NHCl, Einengen des Filtrats. Die Verb. 16-18 und Verb. 21 fielen kristallin an, sie wurden aus CH₃CN umkristallisiert. Die Verb. 19 und 20 waren als gelbe Öle erhältlich; Destillationsversuche führten zur Zersetzung der Verbindungen, Ausbeuten für die kristallinen Verbindungen zwischen 80 und 90%.

Versuche 23-25: 4.4-Bis(dimethylamino)-1.2-dimethyl[1.3.2 λ^5]
oxazaphospholo[2.3-b][1.3.2 λ^5]oxadiazaphosphole 22-24 (Tab.28)

20 mmol Diacetyl-mono-acylhydrazon und 20 mmol (3.2 g) P(NMe₂)₃ wurden in 50 ml trockenem Benzol zum Sieden erhitzt. 24 Stunden später war nur noch eine schwache Me₂NH-Entwicklung feststellbar. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieben die Verb. 22 und 23 als leichtbewegliche, rote Flüssigkeit zurück, die im Vakuum destilliert werden konnte. Verb. 24 fiel kristallin an und ergab nach dem Umkristallisieren aus CH₃CN hellgelbe Kristalle, Ausbeute 85-92%.

Versuch 26: 4.4-Dimethoxy-1.2.6-trimethyl[1.3.2 λ^5]oxazaphospholo[2.3-b][1.3.2 λ^5]oxadiazaphosphol 25 (Tab.28)

Versuchsdurchführung siehe Versuche 17-22, Ansatz: 20 mmol

Eingesetzte Mengen: 2.9 g Diacetyl-mono-acetylhydrazon

2.0 g Et₃N

2.6 g (MeO)₂PCl

Als Rückstand verblieb nach Entfernen des Lösungsmittels ein gelbes Öl (Verb. 25). Ein Destillationsversuch führte zur Verharzung.

Versuch 27: 4.4-Dimethoxy-1.2-dimethyl-6-phenyl[1.3.2 λ^5]oxazaphospholo[2.3-b][1.3.2 λ^5]oxadiazaphosphol 26

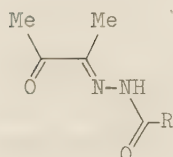
4.1 g (20 mmol) Diacetyl-mono-benzoylhydrazon wurden mit überschüssigem P(OMe)₃ ohne Lösungsmittel auf 100°C erhitzt und das gebildete MeOH aus der Reaktionsmischung abdestilliert. Nach beendeter Reaktion wurde das restliche P(OMe)₃ abgezogen, als Rückstand resultierte ein rotes, nicht destillierbares Öl (Verb. 26).

Versuche 28-31: 1.2-Dimethylspiro[1.3.2 λ^5]oxazaphospholo[2.3-b][1.3.2 λ^5]oxadiazaphosphole 27-30 (Tab.28)

Diese Versuche wurden nach der bei den Versuchen 17-22 beschriebenen Methode durchgeführt, Ansatz jeweils 20 mmol. Die Verb. 27 und 30 fielen als gelbe Öle an, während 28 und 29 aus CH₃CN kristallisierten (80%).

Versuche 32-33: Darstellung von Diacetyl-mono-acylhydrazonen
100 mmol Acylhydrazin wurden in 100 ml heißem MeOH gelöst und portionsweise zu einer Lösung von 100 mmol (8.6 g) Diacetyl in wenig MeOH gegeben. Die klare Lösung wurde noch 15 Minuten am

Sieden gehalten. Beim Abkühlen fielen die Diacetyl-mono-acyl-hydrazone als voluminöse Niederschläge an. Sie ließen sich aus EtOH/CH₃CN (1:1) umkristallisieren, Ausbeuten 75-85%.



R = CH ₂ Ph(Versuch 32)		C	H	N
farblos, Fp. 136°C	Ber.	66.03	6.46	12.83
C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O (218.3)	Gef.	66.11	6.53	13.48

R = Ph (Versuch 33)		C	H	N
farblos, Fp. 170°C	Ber.	64.69	5.92	13.72
C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O (204.2)	Gef.	64.76	6.01	13.70

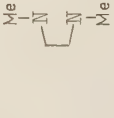
Versuche 34,35: 8-Phenyl[1.3.2λ⁵]benzooxazaphospholo[2.3-b]
[1.3.4.2λ⁵]oxazadiazaphosphole 31,32

Versuchsdurchführung wie bei den Versuchen 17-22; Ansatz jeweils 10 mmol. Versuch 34 lieferte ein kristallines Rohprodukt, das aus CH₃CN umkristallisiert farblose Kristalle vom Fp. 187-189°C ergab (Verb. 31): Ausbeute 3.4 g (73%). Bei Versuch 35 resultierte ein dunkles Öl als Reaktionsprodukt, das sich nicht destillieren ließ und auch nicht kristallisierte (Verb. 32).

Verb. <u>31</u> : (R = Ph)		C	H	N
C ₂₉ H ₂₁ N ₂ O ₂ P	Ber.	75.65	4.60	6.09
460.3	Gef.	76.50	4.66	5.99

Verb. <u>32</u> : (R = OMe)	C	H	N
C ₂₃ H ₁₉ N ₂ O ₂ P			
386.4			

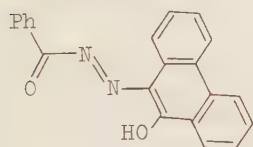
Versuch	Verb.	R	R'	Farbe Fp., Kp. [°C]	Summenformel Molmasse	Ber. Gef.	C	H	N
17	<u>16</u>	Ph	Me	gelb 104-105	$C_{18}H_{19}N_2O_2P$ 326.3	66.21 65.32	5.87 5.73	8.58 8.57	
18	<u>17</u>	Ph	CH_2Ph	gelb 140	$C_{24}H_{23}N_2O_2P$ 402.4	71.60 71.2	5.76 5.8	6.96 6.98	
19	<u>18</u>	Ph	Ph	gelb 130-132	$C_{23}H_{21}N_2O_2P$ 388.4	71.11 70.2	5.45 5.3	7.21 7.22	
20	<u>19</u>	Me	Me	gelbes Öl	$C_8H_{16}N_2O_2P$ 202.2				
21	<u>20</u>	Me	CH_2Ph	gelbes Öl	$C_{14}H_{19}N_2O_2P$ 278.3				
22	<u>21</u>	Me	Ph	gelb 68-70	$C_{13}H_{17}N_2O_2P$ 264.3	59.18 57.0	6.48 6.4	10.60 10.6	
23	<u>22</u>	NMe_2	Me	gelbe Flüss. 44/10 ⁻³	$C_{10}H_{21}N_4O_2P$ 260.2	46.13 46.09	8.13 8.19	21.52 21.54	

Versuch	Verb.	R	R'	Farbe Fp., Kp. [$^{\circ}\text{C}$]	Summenformel Molmasse	Ber. Gef.	C	H	N
24	<u>23</u>	NMe ₂	CH ₂ Ph	gelbe Flüss. 118/10 ⁻²	C ₁₆ H ₂₅ N ₄ O ₂ P 336.4	57.11 57.2	7.48 7.4	16.65 17.0	
25	<u>24</u>	NMe ₂	Ph	hellgelb 65	C ₁₅ H ₂₃ N ₄ O ₂ P 322.4	55.89 55.97	7.19 7.15	17.38 17.69	
26	<u>25</u>	OMe	Me	gelbes Öl	C ₈ H ₁₅ N ₂ O ₄ P 234.2				
27	<u>26</u>	OMe	Ph	rotes Öl	C ₁₃ H ₁₇ N ₂ O ₄ P 296.3				
28	<u>27</u>		Me	gelbes Öl	C ₉ H ₁₅ N ₂ O ₄ P 246.2				
29	<u>28</u>		Ph	gelb 48	C ₁₅ H ₂₁ N ₄ O ₂ P 320.3	56.23 55.14	6.61 5.93	17.49 17.39	
30	<u>29</u>		Ph	farblos 90 u.Z.	C ₁₇ H ₁₅ N ₂ O ₄ P 342.3	59.64 57.99	4.42 4.26	8.18 8.45	
31	<u>30</u>		Me	gelbes Öl	C ₈ H ₁₃ N ₂ O ₄ P 232.2				

Versuch 36: Darstellung von 9-Hydroxy-10-benzoylazo-phenanthren

Zu einer Suspension von 10.4 g (50 mmol) Phenanthrenchinon in 100 ml EtOH wurde eine Lösung von 6.8 g (50 mmol) Benzhydrazid in 50 ml verd. HCl gegeben. Die Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgefrittet und zweimal aus EtOH/Pyridin (10:1) umkristallisiert:

7.7 g (47%).



gelbe Nadeln, Fp. 185°C

C₂₁H₁₄N₂O₂

326.4

C H N

Ber. 77.28 4.32 8.58

Gef. 76.96 4.32 8.48

Versuche 37-45: 1.2-Diphenyl[1.3.2^λ]oxazaphospholo
[2'.3':3.2][1.2.4.3^λ]triazaphospholo[4.5-a]
pyridine 33-41 (An.Dat.,Tab.29)

Versuchsdurchführung wie bei den Versuchen 17-22, Ansatz jeweils 20 mmol. Nach Abziehen des Lösungsmittels resultierten ölige Rohprodukte. Nur in 4 Fällen konnten nach kurzem Erhitzen in CH₃CN auch kristalline Verbindungen erhalten werden. Die Ausbeuten hierfür lagen zwischen 70 und 75%.

Versuche 46-55: Naphth[1".2":4'.5'] [1.3.2^λ]oxazaphospholo[2'.3':3.2]
[1.2.4.3^λ]triazaphospholo[4.5-a]pyridine 42-46
bzw. [4.5-b]thiazole 47-51 (An.Dat.,Tab.30)

Versuchsdurchführung wie bei den Versuchen 17-22, Ansatz jeweils 20 mmol. Für R = NMe₂ (Versuch 48) resultierte ein kristallines Rohprodukt, das aus CH₃CN umkristallisiert wurde, Ausbeute: 5.1 g (69%). In allen anderen Fällen ergaben sich ölige Rohprodukte,

die wie folgt aufgearbeitet wurden:

Versuch 46: Ein Teil des roten, öligen Rückstandes wurde in wenig CH_2Cl_2 gelöst, auf eine 20 cm lange, mit neutralem Al_2O_3 (Aktivitätsstufe 1) beschickte Säule gebracht und mit CH_2Cl_2 eluiert. Es bildeten sich zwei Zonen aus: eine orangefarbene, rasch wandernde und eine dunkle, sehr langsam wandernde. Das Eluat der orangen Zone gab nach Entfernen des CH_2Cl_2 ein Öl, das nach Zugabe von CH_3CN kristallisierte (Verb. 42).

Versuche 50, 51, 53 und 55: Durch Erhitzen in CH_3CN konnte eine Kristallisation der Produkte erreicht werden; Ausbeuten zwischen 50 und 70%.

Versuche 47, 49, 52, und 54: Die öligen Produkte kristallisierten weder nach kurzem Erhitzen in CH_3CN noch nach erfolgter Säulenchromatographie.

Versuch 56: 4.4-Dimethoxy-1.3.6-triphenyl[1.2.4.3 λ^5]triazaphospholo[2.4-b][1.3.4.2 λ^5]oxadiazaphosphol 52

Versuchsdurchführung wie bei den Versuchen 17-22; Ansatz 2 mmol.

Eingesetzte Mengen: 0.65 g Formazan
0.25 g $(\text{MeO})_2\text{PCl}$
0.20 g Et_3N

Als Reaktionsrückstand verblieb ein rotes Öl, das säulenchromatographisch gereinigt wurde (vgl. Versuch 46). Endprodukt: ein gelbes Öl (Verb. 52), $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_3\text{P}$ (420.4).

Versuch	Verb.	R ¹	R ²	Farbe Fp. [°C]	Summenformel Molmasse	Ber. Gef.	C	H	N
37	<u>33</u>	Ph	Ph	hellrot 164	C ₃₁ H ₂₄ N ₃ OP 485.5	76.67 76.69	4.98 5.09	8.65 8.38	
38	<u>34</u>	Me	Ph	rotes Öl	C ₂₆ H ₂₂ N ₃ OP 423.5				
39	<u>35</u>	Me	Me	dunkelrot 107-108	C ₂₁ H ₂₀ N ₃ OP 361.4	69.79 68.38	5.58 5.17	11.63 11.18	
40	<u>36</u>	Me	NMe ₂	rotes Öl	C ₂₂ H ₂₃ N ₄ OP 390.4				
41	<u>37</u>	NMe ₂	NMe ₂	rotes Öl	C ₂₃ H ₂₆ N ₆ OP 419.5				
42	<u>38</u>	OMe	OMe	rotes Öl	C ₂₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ P 393.4				
43	<u>39</u>			orange 115	C ₂₃ H ₂₄ N ₆ OP 417.5	66.16 65.83	5.79 6.21	16.77 16.79	
44	<u>40</u>			gelbes Öl	C ₂₅ H ₁₈ N ₃ O ₃ P 439.4				
45	<u>41</u>			gelb 110 u.z.	C ₂₁ H ₁₈ N ₃ O ₃ P 391.4	64.45 63.27	4.64 4.26	10.74 10.12	

Versuch	Verb.	R	Farbe Fp. [°C]	Summenformel Molmasse	Ber. Gef.	C	H	N
46	<u>42</u>	Ph	orange 160	$C_{27}H_{20}N_3OP$ 433.5	74.81 74.20	4.65 4.58	9.69 9.51	
47	<u>43</u>	Me	dunkles Öl	$C_{17}H_{16}N_3OP$ 309.3				
48	<u>44</u>	NMe ₂	orange 155	$C_{19}H_{22}N_5OP$ 367.4	62.11 62.08	6.02 6.04	19.06 18.90	
49	<u>45</u>	OPh	rotes Öl	$C_{27}H_{20}N_3O_3P$ 465.5				
50	<u>46</u>	OMe	gelb 130 u. z.	$C_{17}H_{16}N_3O_3P$ 341.3	59.81 59.16	4.72 5.01	12.30 12.16	
51	<u>47</u>	Ph	rot 184	$C_{25}H_{18}N_3OPS$ 439.5	68.31 68.07	4.12 4.24	9.56 9.47	
52	<u>48</u>	Me	dunkles Öl	$C_{15}H_{14}N_3OPS$ 315.3				
53	<u>49</u>	NMe ₂	hellgelb 141	$C_{17}H_{20}N_5OPS$ 373.4	54.64 54.01	5.39 5.45	18.74 18.07	
54	<u>50</u>	OPh	dunkles Öl	$C_{25}H_{18}N_3O_3PS$ 471.4				
55	<u>51</u>	OMe	rot 152-153	$C_{15}H_{14}N_3O_3PS$ 347.3	51.88 50.97	4.06 4.18	12.10 11.82	

Versuche 57-64: 9bH[1.2 λ^5]oxaphospholo[2.3-b[1.2 λ^5]benzooxaphosphole 53, 54, 56-60 und Phosphit 55 (Tab.31)

Versuchsdurchführung wie bei den Versuchen 17-22, Ansatz 20 mmol. Mit Ausnahme des Versuchs 62 blieben nach dem Entfernen des Lösungsmittels nicht destillierbare Öle zurück. Ihre Spektren signalisierten einen glatten Reaktionsverlauf, nur bei 59 und 60 traten Verunreinigungen auf. Kurzes Erhitzen des Öls in CH₃CN auf 80°C führte nur bei der Glykolverbindung 58 zur Bildung von Kristallen, Ausbeute: 3.2 g (55%).

Bei Versuch 62 resultierte als Reaktionsrückstand ein gelber Festkörper (Verb. 55), Ausbeute: 6.1 g (97%). Dieser konnte unverändert und quantitativ nach zweistündigem Erhitzen in Benzol auf 80°C oder in Xylol auf 120°C wiedergewonnen werden.

Versuche 65-74: 3H-3-Phenyl[1.2 λ^5]azaphospholo[2.1-b[1.3.2 λ^5]benzooxazaphosphole 61-70 (Tab.32)

Versuchsdurchführung wie bei den Versuchen 17-22, Ansatz jeweils 20 mmol. In allen Fällen resultierten nach dem Abziehen des Lösungsmittels ölige, nicht destillierbare Rückstände. Nur einer davon lieferte nach kurzem Erhitzen in CH₃CN auf 80°C eine kristalline Verbindung (Verb. 69), Ausbeute: 5.0 g (67%). Wie aus den Rohproduktspektren ersichtlich, liefen sämtliche Reaktionen weitgehend ohne Nebenreaktionen ab.

Versuche 75-77: 1H-3-Phenyl[1.2 λ^5]azaphospholo[2.1-b[1.3.2 λ^5]benzooxazaphosphole 72-74 (Tab.32)

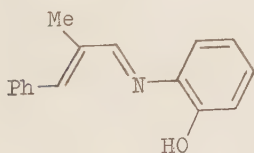
Versuchsdurchführung wie bei den Versuchen 17-22, Ansatz jeweils 20 mmol. Rückstand nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels war bei Versuch 75 ein gelbes Öl, das spektroskopisch als 1:2-Gemisch der Verb. 71 und 72 identifiziert wurde. Ein Teil des Rohprodukts

Versuch	Verb.	R	Farbe Fp. [°C]	Summenformel Molmasse	Ber. Gef.	C	H
57	<u>53</u>	Ph	gelbes Öl	$C_{27}H_{31}O_2P$ 408.4			
58	<u>54</u>	Me	gelbes Öl	$C_{17}H_{17}O_2P$ 284.3			
59	<u>55</u>		gelb 44-48	$C_{17}H_{15}O_4P$ 314.3	64.97 62.80	4.81 4.37	
60	<u>56</u>	Ph	gelbes Öl	$C_{24}H_{21}O_3P$ 388.4			
61	<u>57</u>	Me	gelbes Öl	$C_{14}H_{17}O_3P$ 264.3			
62	<u>58</u>		gelb 137-138	$C_{14}H_{15}O_5P$ 294.3	57.14 57.34	5.14 4.38	
63	<u>59</u>	Ph	gelbes Öl	$C_{26}H_{25}O_2P$ 400.5			
64	<u>60</u>	Me	gelbes Öl	$C_{16}H_{21}O_2P$ 276.3			

wurde abgetrennt und bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach 7 Tagen war das Öl durchkristallisiert; die Spektren zeigten nur noch Verb. 72. Der Rest des Rohprodukts wurde 30 Minuten in CH_3CN unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen bildeten sich hellgelbe Kristalle, die sich als reine Verb. 72 erwiesen, Gesamtausbeute an 72: 5.0 g (74%).

Bei den Versuchen 76 und 77 blieben rote Öle zurück. Ihre Spektren zeigten, daß neben 73 und 74 mindestens zwei weitere, nicht identifizierte Produkte entstanden waren. Die Öle wurden in wenig CH_3CN gelöst und kurz auf 80° erhitzt. Nach dem Erkalten kristallisierten 73 und 74 aus, Ausbeuten: 2.3 g 73 (32%) und 3.2 g 74 (45%).

Versuch 78: Darstellung von α -Methylzimtaldehyd-o-hydroxyanil
29.2 g α -Methylzimtaldehyd und 21.8 g o-Aminophenol (je 200 mmol) wurden 20 Minuten auf 80°C erwärmt. Das entstandene dunkle Produkt wurde aus Petroläther umkristallisiert: 29.9 g orangefarbener Kristalle (63%).



Fp. $47-48^\circ\text{C}$

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}$

237.3

	C	H	N
Ber.	80.98	6.37	5.90
Gef.	80.79	6.74	6.55

Versuche 79, 80: o-(Methylenamino)phenylphosphite 75, 76 (Tab.33)

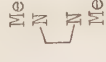
Zu einer Suspension von 24.2 g p-Nitrobenzaldehyd-o-hydroxyanil und 10 g Et_3N (je 100 mmol) in 100 ml Benzol wurden 12.8 g $(\text{MeO})_2\text{PCl}$ bzw. 25.2 g $(\text{PhO})_2\text{PCl}$ (auch jeweils 100 mmol) getropft. Nach etwa einstündigem Rühren wurde das ausgefallene Et_3NHCl abgefrittet und gewaschen; das Benzol wurde im Vakuum abgezogen.

Analytische Daten der Verb. 61-67: Tabelle 32

Versuch	Verb.	R	R'	Farbe Fp. [°C]	Summenformel Molmasse
65	<u>61</u>	Ph	H	gelbes Öl	C ₂₇ H ₂₂ NO 407.5
66	<u>62</u>	Me	H	gelbes Öl	C ₁₇ H ₁₈ NO 283.3
67	<u>63</u>	OMe	H	rotes Öl	C ₁₇ H ₁₈ NO ₃ P 315.3
68	<u>64</u>		H	rotes Öl	C ₂₁ H ₁₆ NO ₃ P 361.3
69	<u>65</u>		H	rotes Öl	C ₁₇ H ₁₆ NO ₃ P 313.3
70	<u>66</u>	Ph	Me	gelbes Öl	C ₂₈ H ₂₄ NO 421.5
71	<u>67</u>	Me	Me	gelbes Öl	C ₁₈ H ₂₀ NO 297.3

Fortsetzung Tabelle 32

Analytische Daten der Verb. 68-74:

Versuch	Verb.	R	R'	Farbe Fp. [°C]	Summenformel Molmasse	Ber. Gef.	C	H	N
72	<u>68</u>	OMe	Me	rotes Öl	$C_{18}H_{20}NO_3P$ 329.3				
73	<u>69</u>		Me	gelb 130 u.z.	$C_{22}H_{18}NO_3P$ 375.4	70.39 68.86	4.83 4.94	3.73 3.78	
74	<u>70</u>		Me	rotes Öl	$C_{18}H_{18}NO_3P$ 327.3				
75	<u>71</u>		H	hellgelb 98-99	$C_{19}H_{22}N_2OP$ 339.4	67.22 66.27	6.53 6.52	12.38 12.37	
76	<u>72</u>	NMe ₂	Me	hellgelb 116-117	$C_{20}H_{28}N_3OP$ 355.4	67.57 67.44	7.37 7.43	11.82 11.76	
77	<u>74</u>		Me	hellgelb 99-100	$C_{20}H_{24}N_3OP$ 353.4	67.96 68.40	6.84 6.74	11.89 11.63	

Bei Versuch 79 blieb ein rotes, nicht destillierbares Öl zurück, das in wenig CHCl_3 aufgenommen eine gelbe, kristalline Verbindung ergab (75): 18.4 (55%). Rückstand bei Versuch 80 war ein gelber Festkörper, der sich aus Benzol umkristallisieren ließ (76): 32.5 g (71%). Beide Verbindungen konnten nach zweistündigem Erhitzen in Benzol auf 80°C quantitativ wiedergewonnen werden.

Versuch 81: Addition von Acetylendicarbonsäuremethylester an 75
Je 20 mmol 75 (6.7 g) und Acetylendicarbonsäuremethylester (2.8 g) wurden in 50 ml Benzol 4 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Benzols blieb ein dunkles Öl zurück, das in wenig CH_3CN aufgenommen, gelbe Kristalle lieferte (Verb. 77): 7.1 g (74%).
(Tab.33)

Versuch 82: Addition von Acetylendicarbonsäuremethylester an 76
Gleichfalls je 20 mmol 76 (9.2 g) und Acetylendicarbonsäuremethylester wurden in 50 ml Benzol zum Rückfluß erhitzt. Die anfänglich klare Lösung begann sich nach etwa einer Stunde zu trüben; zwei Stunden später war eine starke Niederschlagsbildung eingetreten. Der abgefrittete, mit Et_2O gewaschene Niederschlag entpuppte sich als reine Verb. 78: 9.6 g (80%). (Tab.33)

Versuche 83, 84: Addition von Propiolsäuremethylester an
75 bzw. 76 (Tab.33)

Je 20 mmol Propiolsäuremethylester (1.4 g) und 75 bzw. 76 wurden in 50 ml Benzol zum Rückfluß erhitzt. Nach 24 Stunden wurde eine Probe entnommen. Da dessen Spektrum noch 75 bzw. 76 anzeigte, wurde weitere 24 Stunden erhitzt. Danach wurde das Lösungs-

mittel entfernt; die dunklen Rückstände wurden in CH_3CN aufgenommen. Nach mehreren Tagen kristallisierten die Verb. 79 und 80 aus: 4.1 g 79 (49%) und 6.3 g 80 (58%).

Versuche 85, 86: Addition von Tetracyanäthylen an 75 bzw. 76

Zu mit Eiswasser gekühlten, benzolischen Lösungen von 20 mmol 75 und 76 wurde jeweils eine Lösung von 2.6 g (20 mmol) Tetracyanäthylen in 100 ml Benzol getropft. Schon nach wenigen Tropfen färbte sich die Reaktionsmischung dunkel. Nach beendetem Zutropfen wurde noch einige Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt, bevor das Benzol entfernt wurde. Die dunklen Rückstände wurden in CHCl_3 gelöst. Nach mehreren Tagen kristallisierten die Verb. 81 und 82 aus: 3.9 g 81 (42%) und 5.2 g 82 (44%). (Tab.33)

Versuche 87, 88: Addition von p-Nitro-benzylidenmalonsäuredimethylester an 75 bzw. 76 (Tab.33)

20 mmol 75 bzw. 76 und 5.3 g (20 mmol) p-Nitro-benzylidenmalonsäuredimethylester wurden in 50 ml Benzol gelöst und 48 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb jeweils ein dunkles Öl zurück, das in wenig CHCl_3 aufgenommen wurde. Der nach wenigen Minuten ausfallende Niederschlag wurde abgerrittet und als p-Nitro-benzylidenmalonester identifiziert. Aus dem Filtrat des Versuchs 87 kristallisierte schließlich nach einigen Tagen Verb. 83 aus: 4.1 g (34%). Das Filtrat des Versuchs 88 wurde mit trockenem Pentan bis zur beginnenden Trübung versetzt. Die klare Lösung wurde nach einiger Zeit abdekantiert und weiteres Pentan zugesetzt. Diese Prozedur mußte noch mehrmals wiederholt werden, bis Verb. 84 aus diesem CHCl_3 /Pentan-Gemisch auskristallisierte: 3.4 g (24%).

Versuche 89, 90: Addition von p-Nitro-benzylidenacetylaceton
an 75 bzw. 76 (Tab.33)

Gleiche Versuchsdurchführung und Dauer wie bei den Versuchen 87,88;
Ausbeute zwischen 25 und 35% für die Verb. 85, 86.

Versuche 91, 92: Addition von Azodicarbonsäurediäthylester
an 75 bzw. 76 (Tab.33)

Je 20 mmol 75 bzw. 76 und Azodicarbonsäurediäthylester (3.5 g)
wurden 48 Stunden in Benzol unter Rückfluß gekocht. Die nach dem
Abziehen des Benzols verbliebenen öligen Rückstände wurden nach
der bei Versuch 88 beschriebenen Methode aufgearbeitet, Ausbeute
zwischen 30 und 40% für die Verb. 87, 88.

Versuche 93, 94: Addition von Azodicarbonsäuredibenzylester
an 75 bzw. 76 (Tab.33)

Gleiche Versuchsdurchführung und Dauer wie bei den Versuchen 91,
92; Ansatz: 20 mmol; in beiden Fällen wurden nach dem Abziehen
des Benzols ölige Rückstände erhalten; eine kleine Menge hiervon
(NMR-Rohrinhalt) wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt
(Verb. 89, 90).

Versuche 95-102: Addition an 2-Methyl-5-phenyl-2H-1.2.4.3^λ-
triazaphosphol (Tab.34)

5 mmol der in B 11 aufgeführten dreizähnigen Liganden wurden in
eine Lösung von 1.8 g (5 mmol) Triazaphosphol in 20 ml Benzol
eingetragen. Nach etwa 14 Stunden bei Raumtemperatur wurde das
Lösungsmittel entfernt. Die Verb. 91-98 fielen dabei kristallin
an oder konnten durch Erwärmen in CH₃CN zum Kristallisieren ge-

Versuch	Verb.	R	Farbe Fp. [°C]	Summenformel Molmasse	Ber. Gef.	C	H	N
79	<u>75</u>	Me	gelb 151-152	$C_{15}H_{15}N_2O_5P$ 334.3	53.89 53.54	4.52 4.65	8.38 8.02	
80	<u>76</u>	Ph	gelb 94-96	$C_{25}H_{19}N_2O_5P$ 458.4	65.50 64.87	4.17 4.32	6.11 6.19	
81	<u>77</u>	Me	gelb 127-128	$C_{21}H_{21}N_2O_9P$ 476.4	52.94 53.31	4.44 4.54	5.88 5.90	
82	<u>78</u>	Ph	farblos 235	$C_{31}H_{26}N_2O_9P$ 600.5	62.00 62.3	4.19 4.2	4.66 4.9	
83	<u>79</u>	Me	gelb 121-122	$C_{19}H_{19}N_2O_7P$ 418.4	54.54 55.30	4.58 4.81	6.70 6.88	
84	<u>80</u>	Ph	hellgelb 177-178	$C_{29}H_{23}N_2O_7P$ 542.5	64.20 63.74	4.27 4.44	5.16 4.82	
85	<u>81</u>	Me	farblos 185-187	$C_{21}H_{15}N_6O_5P$ 462.4	54.53 55.36	3.27 3.46	18.17 17.81	
86	<u>82</u>	Ph	hellbraun 220 u.z.	$C_{31}H_{19}N_6O_5P$ 586.5	63.45 63.13	3.26 3.46	14.32 13.93	

Analytische Daten der Verb. 83-90:

Fortsetzung Tabelle 33

Versuch	Verb.	R	Farbe Sp. [°C]	Summenformel Molmasse	Ber. Gef.	C	H	N
87	<u>83</u>	Me	gelb 147	$C_{27}H_{26}N_3O_{11}P$ 599.5		54.09	4.37	7.01
88	<u>84</u>	Ph	gelb 184-186	$C_{37}H_{30}N_3O_{11}P$ 723.6		53.68	4.22	7.48
89	<u>85</u>	Me	gelb 143-144	$C_{27}H_{26}N_3O_9P$ 567.4		61.37	4.18	5.80
90	<u>86</u>	Ph	gelb 176-177	$C_{37}H_{30}N_3O_9P$ 691.6		62.25	4.70	6.54
91	<u>87</u>	Me	hellgelb 75-77	$C_{21}H_{25}N_4O_9P$ 508.4		57.11	4.62	7.40
92	<u>88</u>	Ph	hellgelb 134-135	$C_{31}H_{29}N_4O_9P$ 632.6		56.19	4.51	7.48
93	<u>89</u>	Me	gelbes Öl	$C_{31}H_{29}N_4O_9P$ 632.6		64.22	4.37	6.07
94	<u>90</u>	Ph	gelbes Öl	$C_{41}H_{33}N_4O_9P$ 756.7		65.46	5.34	6.27
						49.59	4.95	11.02
						50.32	5.26	11.29
						58.83	4.62	8.85
						58.16	4.63	9.09

Tabelle 34

Analytische Daten der Verb. 91-98:

Versuch	Verb.	Farbe Fp. [°C]	Summenformel Molmasse	Ber. Gef.	C	H	N
95	<u>91</u>	farblos 189-190 u.Z.	$C_{28}H_{23}N_4O_2P$ 478.5		70.28 69.8	4.85 4.8	11.71 12.3
96	<u>92</u>	orange 187-188 u.Z.	$C_{28}H_{20}N_5O_2P$ 453.5		66.21 66.8	4.45 4.5	15.44 14.4
97	<u>93</u>	gelb 190-191 u.Z.	$C_{29}H_{22}N_5O_2P$ 503.5		69.18 68.3	4.40 4.5	13.91 13.3
98	<u>94</u>	rotbraun 134-136	$C_{23}H_{19}N_6OP$ 426.5		64.78 64.3	4.49 4.9	19.71 20.4
99	<u>95</u>	dunkelbraun 155 u.Z.	$C_{21}H_{17}N_6OPS$ 432.5		58.33 58.0	3.96 4.1	19.43 19.7
100	<u>96</u>	hellgelb 158-159	$C_{20}H_{20}N_3O_3P$ 381.4		62.99 62.3	5.29 5.3	11.02 10.9
101	<u>97</u>	farblos 125 u.Z.	$C_{23}H_{21}N_4OP$ 400.4		68.99 69.5	5.29 5.4	13.99 13.3
102	<u>98</u>	hellgelb 88-90	$C_{24}H_{23}N_4OP$ 414.5		69.55 69.1	5.59 5.5	13.52 13.3

bracht werden. Die Ausbeuten lagen über 80', ausgenommen 97 und 98, deren Bildung von einer nicht aufgeklärten Nebenreaktion begleitet war und die erst durch zweimaliges Umkristallisieren aus CH_3CN in ca. 40% Ausbeute rein erhalten wurden.

Versuche 103, 104: Hydrolyse der Verb. 7 bzw. 18

Jeweils 3.9 g (10 mmol) Verb. 7 und Verb. 18 wurden in 10 ml CH_2Cl_2 mit 0.18 g (10 mmol) H_2O bei Raumtemperatur 4 Tage gerührt. Bei Versuch 103 entstand ein Niederschlag, der abgetrennt und zweimal aus CH_3CN umkristallisiert wurde; Ausbeute an Dimethylphosphorsäureester des Benzoin-o-hydroxyanils (Verb. 99): 2.5 g (61%). Bei Versuch 104 blieb nach dem Entfernen des CH_2Cl_2 ein Öl zurück, das aus heißem CH_3CN den kristallinen Diphenylphosphinsäureester des Acetoin-benzoylhydrazons (Verb. 100) ergab: 3.3g (78%).

Vers.	Verb.	Farbe Schmp.	Summenformel Molmasse	Ber. Gef.	C	H	N
103	<u>99</u>	farblos	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{NO}_5\text{P}$		64.21	5.39	3.40
		154-155°	411.4		64.07	5.55	3.41
104	<u>100</u>	farblos	$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$		67.96	5.70	6.89
		157-158°	406.4		67.99	5.89	6.83

Versuche 105-107: $\text{MeO}/\text{PhCH}_2\text{O}$ -Austausch an Verb. 7

3.9 g (10 mmol) Verb. 7 in 15 ml Benzol wurden mit 1.6 g (20 mmol) Pyridin und 2.1 g (20 mmol) Benzylalkohol versetzt. Die Gleichgewichtseinstellung wurde ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt (Versuch 105). Bei ansonsten gleichem Ansatz wurde derselbe

Versuch mit 10 mmol Pyridin/Benzylalkohol (Versuch 106) und mit 20 mmol Benzylalkohol ohne Pyridin durchgeführt (Versuch 107). Bei letzterem zeigte das ^1H -Spektrum nach 20 Tagen neben den Signalen von 7 zahlreiche weitere Signale, unter denen die der Substitutionsprodukte etwa ein Viertel der Intensität ausmachten. Wertetabelle:

Tage nach Beginn	Signalintensitäten			prozentuale Verteilung			Versuch 105
	MeO (<u>7</u>)	: (MeO) ₂	PhCH ₂ O (MeO) (<u>101</u>)	<u>7</u>	: <u>101</u>	: <u>102</u>	
2	13.0 6	: :	2.9 1	63	: :	21 : 15	
6	10.5 2	: :	4.4 1	41	: :	41 : 17	
8	12.3 5	: :	4.6 3	37	: :	45 : 18	
29	13.0 10	: :	6.4 7	34	: :	47 : 18	
55	7.0 3	: :	3.3 2	33	: :	48 : 19	
							106
7	13.2 7	: :	2.2 1	70	: :	20 : 10	
10	8.0 5	: :	1.8 1	62	: :	25 : 13	
14	11.7 4	: :	3.0 1	57	: :	28 : 14	
55	11.0 8	: :	3.3 3	50	: :	37 : 13	

Versuche 108, 109: Me₂N/MeO - Austausch an Verb. 24

Jeweils 3.2 g (10 mmol) Verb. 24 wurden in 15 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 0.6 g (20 mmol) Methanol (Versuch 108) bzw. 0.3 g (10 mmol)

Methanol (Versuch 109) versetzt. Der Austausch wurde ^{31}P - und ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach etwa 40 Tagen traten zusätzliche Signale von Zersetzungsprodukten auf, die das Beobachten der Reaktion zunehmend erschwerten. Wertetabelle:

Tage nach Beginn	Signalintensitäten		prozentuale Verteilung		Versuch
	Me_2N	: MeO	<u>24</u>	: <u>26</u>	108
4	14.5	: 0.2	97	: 3	
11	13.8	: 2.2	74	: 26	
18	6.6	: 3.0	52	: 48	
28	5.4	: 3.8	41	: 59	
41	3.4	: 4.2	28	: 72	
58	1.6	: 3.8	17	: 83	
					109
7	16.0	: 0.4	96	: 4	
9	11.4	: 0.6	90	: 10	
14	13.5	: 1.4	83	: 17	
21	8.8	: 1.8	71	: 29	
28	12.4	: 3.5	64	: 36	
38	7.7	: 2.9	57	: 43	

Versuche 110, 111: $\text{Me}_2\text{N}/\text{PhO}$ - Austausch an Verb. 24

Bei gleichen Ansätzen wie bei 108 und 109 wurden 1.9 g (20 mmol) (Versuch 110) bzw. 0.95 g (10 mmol) Phenol (Versuch 111) zugegeben. Die Reaktion wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 6 Tagen zeigte das ^{31}P -Spektrum bei Versuch 110 Signale bei 34.7, 43.5 und 50.6 im Verhältnis 2:1:7. Nach weiteren 14 Tagen war nur noch das Signal bei 50.6 zu beobachten. Das ^{31}P -Spektrum bei

Versuch 111 zeigte zum selben Zeitpunkt und auch nach weiteren 3 Wochen die 3 oben genannten Signale im Verhältnis 5:1:4.

Versuch 112: Pyridinaddition an Verb. 11

In einem NMR-Rohr wurden 0.146 g (0.33 mmol) 11 in 0.42 ml THF gelöst. Portionsweise wurde Pyridin zugesetzt und jeweils $\delta^{31}\text{P}$ bestimmt. Wertetabelle:

zugeg. Pyridin- menge [mg]	0	17.4	27.1	52.9	73.2	113.8	154.1
Molverhältnis Pyridin/ <u>11</u>	0	0.67	1.04	2.03	2.80	4.36	5.90
$\delta^{31}\text{P}$	16.2	16.8	17.2	17.9	18.7	19.6	20.1
	184.4	221.7	298.2	339.6	394.0	458.0	523.6
	7.60	8.49	11.40	13.01	15.12	17.55	20.06
	21.2	21.8	24.0	24.4	25.2	26.7	27.4

Versuch 113: Addition von PhOH/Et₃N an Verb. 11

In einem NMR-Rohr wurden jeweils 1 mmol 11, Phenol und Et₃N in 1 ml Benzol, THF bzw. CH₃CN gelöst und $\delta^{31}\text{P}$ der Lösung bestimmt.

Versuche 114, 115, 120, 121: Addition von KF bzw. NaOC₆H₄(4-Me)
an 11 und 12

Jeweils 2 mmol 11 oder 12 und Kryptofix[2.2.2] wurden in 10 ml CH₃CN suspendiert. Beim Zugeben von 2 mmol KF oder NaOC₆H₄(4-Me) entstand eine gelbe Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittel blieben die Verbindungen 103, 104, 109 und 110 als gelbliche

Öle zurück, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Die Fluorid-Addukte zersetzten sich nach mehreren Stunden vollständig, die Kresolat-Addukte waren auch nach 4 Wochen noch erhalten.

Versuche 116-119, 122-125: weitere MX-Additionen an 11 und 12

In einem NMR-Rohr wurden je 1 mmol des Phosphorans, des Kryptanden und von MX (Natriummethylat, Kaliumacetat, -cyanid bzw. Pyrolyskalium) übereinander geschichtet. Nach Zugabe von etwa 2 ml CH_3CN entstand mit Ausnahme der Versuche 123 und 125 eine gelbe (bis rote) Lösung, die ein ^{31}P -Signal im Bereich des hexakoordinierten Phosphors zeigte. Bei 123 und 125 war wegen rascher Zersetzung und Ausfällung kein Signal beobachtbar.

Versuche 126-130: $\text{NaOC}_6\text{H}_4(4\text{-Me})$ -Addition an 6, 7, 8, 10 und 13

Hier wurde wie bei den eben beschriebenen Versuchen vorgegangen. Aber auch hier war wegen der raschen Zersetzung der Produkte und der Bildung eines Niederschlags kein ^{31}P -Signal beobachtbar.

Versuch 131: Umsetzung von Verb. 7 mit Diäthanolamin

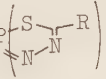
1.05 g (2.7 mmol) Verb. 7, 1 g (2.7 mmol) Kryptofix[2.2.2] und 0.3 g (2.7 mmol) Diäthanolamin wurden in 10 ml CH_3CN gelöst. 0.13 g (2.7 mmol) Natriummethylat wurden langsam in die sich rötlich färbende Lösung eingebracht. Nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur wurde das CH_3CN entfernt, Verb. 113 blieb als rötliches, nicht kristallisierendes Öl zurück.

Anhang

^{31}P -Wertetabelle für den Me/Ph-Austausch (Kap. D 4):

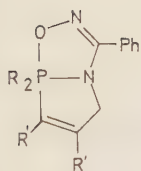
Liganden Verbindung (Σx)		$\delta^{31}\text{P}(\text{Me})$	$\delta^{31}\text{P}(\text{Ph})$	Δ	Lit.
F_4 (15.92)	RPF_4	29.6	51.7	22.1	[115]
F_3N (14.98)	RPF_3NMe_2	35	52	17	
	RPF_3NEt_2	37.2	53.6	16.4	
F_3C (14.49)	RPF_3Ph	13.1	34.8	21.7	
	RPF_3Me	-8.0	13.1	21.1	
F_2N_2 (14.04)	$(\text{RPF}_2\text{NMe})_2$	50.7	56.1	5.4	
O_4 (13.76)	$\text{R}(\text{EtO})_2\text{P O}_2(\text{CH}_2)_2$	25	36	11	[29]
	$\text{R}(\text{EtO})_2\text{P O}_2(\text{CH}_2)_3$	42	52	10	
	$\text{RP}[\text{O}_2(\text{CH}_2)_2]_2$	8	19	11	
	$\text{RP}[\text{O}_2(\text{CH}_2)_3]_2$	39	49	10	
FO_2C (13.41)	$\text{RPFPhPO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	10.0	26.2	16.2	[219]
	$\text{RPFMePO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	-7.6	10.0	17.6	
O_3N (13.36)	$\text{R}(\text{R}'\text{O})_2\text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{N} \end{array}$	35.7 37.5	45 46.7	9.3 9.2	[90]
F_2C_2 (13.06)	RPF_2Ph_2	43.2	58.1	14.9	[115]
	RPF_2PhMe	27.4	43.2	15.8	
	RPF_2Me_2	15.8	27.4	11.6	
O_2N_2 (12.96)	$\text{RP} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{N} \end{array} \right)_2$	26	34.5	8.5	[220]
	$\text{RP} \left(\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array} \right)_2$	27.2 29.0	33.8 35.5	6.6 6.5	[75]

O_3C (12.87)	$RPh(PhO)P \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	5	18.8	13.8	[221]
	$RMe(PhO)P \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	-8	5	13	
O_2NC (12.47)	Verb. <u>1/2</u>	22.0	33.4	11.4	diese Arbeit
	Verb. <u>2/3</u>	9.5	22.0	12.5	
	Verb. <u>16/19</u>	15.7	38.0	11.2	
	Verb. <u>17/20</u>	14.2	38.8	12.3	
	Verb. <u>18/21</u>	14.8	39.0	12.1	
$OCINCl$ (12.19)	$R_2ClP \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown N \\ H \end{array} Ph$	17.4	31.4	7.0	[75]
FNC_2 (12.12)	$R_2FP \begin{array}{c} \\ N \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} Ph_2$	34	58	12	[81]
ON_2C (12.07)	Verb. <u>33/34</u>	37.8	48.0	10.2	diese Arbeit
	Verb. <u>34/35</u>	39.2	37.8	-1.4	
	Verb. <u>42/43</u>	35.2	44.0	4.4	
	Verb. <u>47/48</u>	34.9	45.8	5.5	
	$R_2P \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown N \\ \diagup N \\ \diagdown \end{array} Ph \Bigg _2$	41.5	53.0	5.7	[75]
O_2C_2 (11.98)	Verb. <u>53/54</u>	-8.8	11.0	9.9	diese Arbeit
	Verb. <u>56/57</u>	-4.3	13.6	9.0	
	Verb. <u>59/60</u>	-4.0	14.2	9.1	
	$RPPH_2(OEt)_2$	47	54	7	[30]
	$RPPHMe(OEt)_2$	40	47	7	
	$RPMe_2(OEt)_2$	39	40	1	
	$RPh_2PO_2(CH_2)_2$	32	35	3	[29]
	$RPhMePO_2(CH_2)_2$	33	32	-1	[29]
	$R_3P \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	3.2	21.6	6.1	[115]
	$RPh(R'O)P \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	31.4	35.4	4.0	
	$RMe(R'O)P \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	23.7	31.4	7.7	
	$R_3P(OEt)_2$	39	54	5	[30]

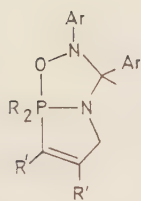
$C_2^x C_2$ (11.80)	$RPh_2 P$ 	63	61.4	-1.6	[134]
	$RPhMeP$ 	70	63	-7	
	$RMe_2 P$ 	70.5	70	-0.5	
	$RPh_2 P$ 	79	77.6	-1.4	
	$RPhMeP$ 	83	79	-4	
	$RMe_2 P$ 	80.5	83	2.5	
ONC_2 (11.58)	Verb. <u>61/62</u>	18.5	22.5	2.0	diese Arbeit
	Verb. <u>66/67</u>	20.9	23.8	1.5	
	A	34.5	30.0	-2.3	[81]
	B ¹	55.6	53.2	-1.2	
	B ²	48.6	49.9	0.7	
	B ³	54.2	50.0	-2.1	
	C	46.0	44.2	-0.9	
	D	40.9	40.1	-0.4	
	E ¹	46.6	43.2	-1.7	
	E ²	55.4	49.3	-3.1	
	E ³	46.6	41.2	-2.7	
$N_2 SC$ (11.21)	$R_2 P$ 	42.2	38.4	-1.9	[145]
		42.9	38.9	-2.0	
$N_2 C_2$ (11.18)	F	62.4	48.0	-7.2	[81]
	G ¹	67.3	59.2	-4.1	
	G ²	51.6	45.6	-3.0	
	H	72.0	65.7	-3.2	
OC_3 (11.09)	$R_3 P(OMe)Me$	88	67.2	-6.9	[9]
	$R_3 P(OEt)Me$	91	67.4	-7.9	
C_4 (10.20)	RP 	97	85	-12	[115]
	$R_3 P$ 	90	53	-12.3	[8]

^{31}P -Wertetabelle für den $\text{Me}_2/(\text{Me}_2\text{N})_2^-$, $\text{Ph}_2/(\text{Me}_2\text{N})_2^-$ und $(\text{Me}_2\text{N}_2/\text{MeNCH}_2\text{CH}_2\text{NMe-Austausch (Kap. D 5, D 6)}$

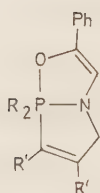
Liganden ($\Sigma \chi$)	Verbindung	a) $\delta^{31}\text{P}(\text{Me})_2$	b) $\delta^{31}\text{P}(\text{Ph})_2$	c) $\delta^{31}\text{P}(\text{NMe}_2)_2$	d) $\delta^{31}\text{P}$	$\Delta(\text{c-a})$	$\Delta(\text{c-b})$	$\Delta(\text{d-c})$	Lit.
F_3 (11.94)	R_2PF_3	-8.0	34.8	63.7		71.7	28.9		[115]
F_2N (11.00)	$\text{R}_2\text{PF}_2\text{NMe}_2$			65.7	47.3			-18.4	
O_2N (9.92)	<u>1/3/5/10</u> <u>16/19/22</u> <u>17/20/23</u> <u>18/21/24/28</u>	9.5 15.7 14.4 14.8	33.4 38.0 38.8 39.0	36.0 33.7 34.2 34.7	26.2	26.5 18.0 19.8 19.9	2.6 -4.3 -4.6 -4.3	-9.8	diese Arbeit
ON_2 (9.52)	<u>33/35/37/39</u> <u>42/43/44</u> <u>47/48/49</u> $\text{R}_2\text{P}(\text{O}-\text{N}=\text{N})_2$	39.2 35.2 34.9 42.5	48.0 44.0 45.8 53.0	40.0 35.9 37.6 40.5	34.2	0.8 0.7 2.7 -2.0	-8.0 -8.1 -8.2 -12.5	-5.8	[75]
ONC (9.03)	C <u>73/74</u>	46.0	44.2	31.5 18.6		-14.5	-12.7		[81] diese Arbeit
N_2O (8.63)	G^1	67.3	59.2	31.0	37.7	-36.3	-28.2	6.7	[81]



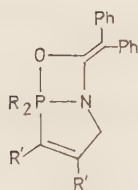
A



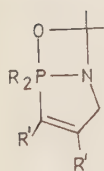
B (1,2,3)



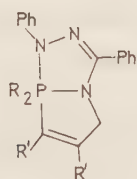
C



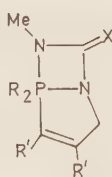
D



E (1,2,3)

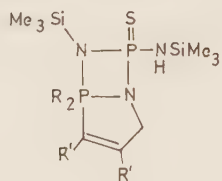


F



G¹, X=O

G², X=S



H

R' = CO₂Me

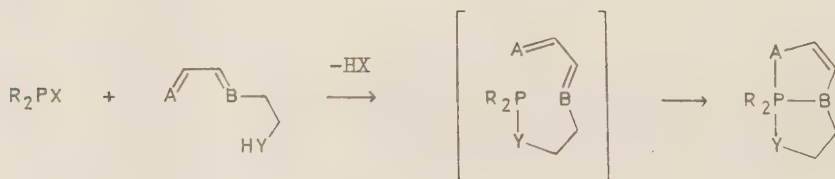
I Zusammenfassung

Ausgangssituation und 'Fünfringeffect'

Fünfwertiger Phosphor ist in seinen Verbindungen weit häufiger tetra- als pentakoordiniert. Durch Einbau des Phosphors in einen kleinen Ring (zumeist ein Fünfring) wird die Phosphoranalternative günstiger. Besonders günstig ist sie, wenn der Phosphor dabei als Spirozentrum zweier solcher Ringe auftritt. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß der pentakoordinierte Phosphor mindestens ebenso gut stabilisiert wird, wenn er Brückenkopf eines bicyclisch-kondensierten Ringsystems ist. Diese Verbindungsklasse war zu Beginn dieser Arbeit auf wenige Beispiele beschränkt; speziell von den aus zwei kondensierten Fünfringen aufgebauten Bicyclo[3.3.0]octanphosphoranen kannte man nur drei Einzelbeispiele.

Syntheseprinzip

Phosphorane mit Bicyclo[3.3.0]octangerüst sind auf einem neuen und allgemeinen Syntheseweg leicht und in guten Ausbeuten zugänglich. Dazu wird eine mindestens monofunktionelle P(III)-Verbindung mit einer siebengliedrigen Kette umgesetzt, deren eines Ende ein Hetero-1,3-dien, deren anderes eine nucleophil substituierbare YH-Funktion bildet:

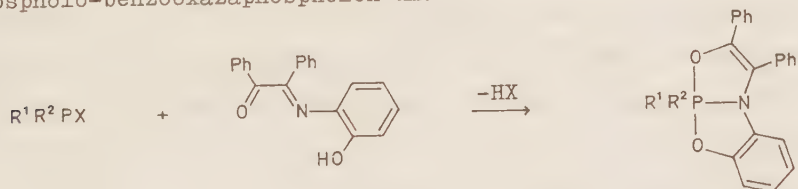


Die Reaktion setzt sich aus einer Substitution und einer [4+1]-Cycloaddition zusammen und zwar in dieser Reihenfolge. Die Cyclo-

addition wird damit zu einem intramolekularen Schritt und offenbar soweit erleichtert, daß sie kaum langsamer als der einleitende Substitutionsschritt abläuft. Die Substitutionszwischenstufe wird daher normalerweise nicht wahrgenommen; lediglich bei tiefen Temperaturen ist sie ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisbar. Inter-molekulare [4+1]-Cycloadditionen an den vergleichbar substituierten $\delta^3\text{Phosphor}$ benötigen demgegenüber längere Reaktionszeiten und höhere Reaktionstemperaturen. Intramolekulare oxidative Additionen an den Phosphinphosphor waren vordem nicht bekannt.

Verwirklichung des Synthesepinzips

1. Benzil-mono-o-hydroxyanil (a) erweist sich als universelles Beispiel für einen Reaktionspartner der besagten Art. Es setzt sich mit Chlor-, Methoxy- oder Dimethylaminophosphinen zu Oxazaphospholo-benzooxazaphospholen um.

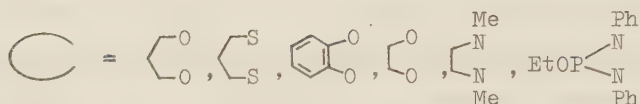
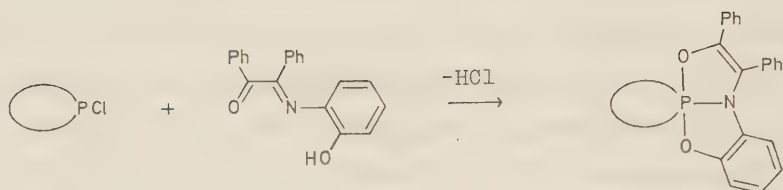


$\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}, \text{NMe}_2$

$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Ph}, \text{Me}, \text{OPh}, \text{OMe}, \text{NMe}_2$

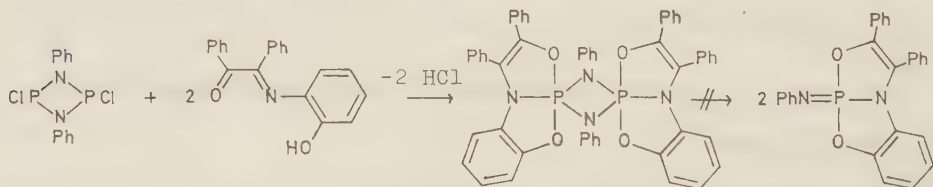
Unabhängig von den Substituenten R liegt stets Pentakoordination des Phosphors vor.

2. Mit cyclischen Chlorphosphinen reagiert Benzil-mono-o-hydroxyanil in prinzipiell gleicher Weise; es entstehen dabei tricyclische Phosphorane, in denen der Phosphor zugleich Brückenkopf und Spirozentrum ist.



Die beiden unterschiedlichen Bicyclushälften führen beim Diaza- λ^3, λ^5 -diphosphetidin-Derivat zu cis/trans-Isomeren. Eine nachträgliche Schwefelung des λ^3 Phosphors ändert das Isomerenverhältnis nicht.

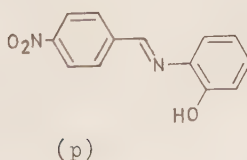
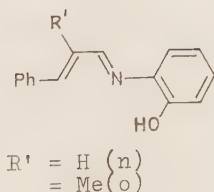
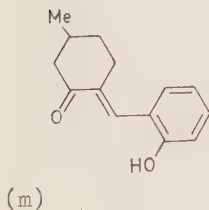
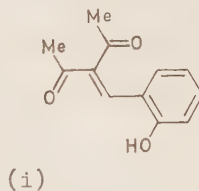
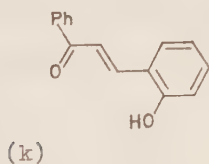
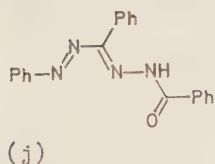
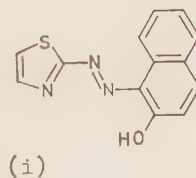
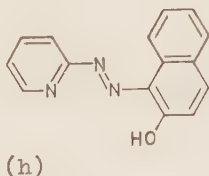
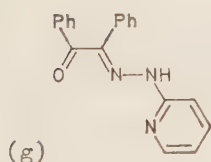
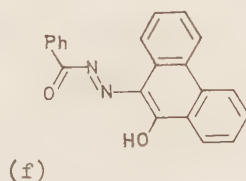
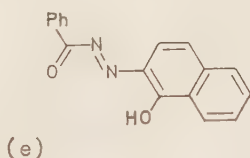
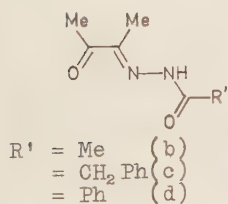
3. Mit einem Dichlor-diazadiphosphetidin bildet Benzil-mono-o-hydroxyanil ein pentacyclisches Diphosphoran. Der ansonsten bei O,N-substituierten λ^5 -Diazadiphosphetidinen beobachtete Zerfall in zwei monomere Phosphazene bleibt hier aus und unterstreicht damit die Stabilisierung der Phosphorpentakoordination durch ein bicyclisch-kondensiertes Ringsystem.



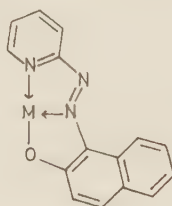
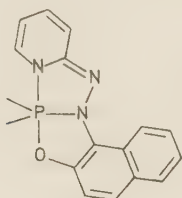
Obwohl auch hier möglich, werden keine cis/trans-Isomere beobachtet.

4. Neben dem Benzil-mono-o-hydroxyanil (a) lassen sich weitere ω -funktionelle Hetero-1.3-diene mit Chlorphosphinen zu insgesamt

73 Bicyclooctanphosphoranen umsetzen. Das gilt auch für die erst nach einer 1.3-Protonenverschiebung in das Schema passende Hydrazone (b)-(d), (g) und (j). Lediglich mit p-Nitrobenzaldehyd-o-hydroxyanil (p) bleibt die Reaktion auf der Substitutionsstufe stehen.



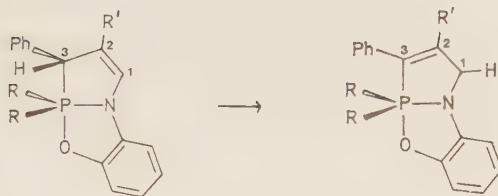
5. Die Pyridin- bzw. Thiazol-Derivate (g)-(i) sind gängige Komplexliganden und reagieren mit Chlorphosphinen in prinzipiell gleicher Weise wie mit Metallionen, d.h. als einwertige, dreizählige Chelatliganden. Aufgrund des höheren Reduktionsvermögens von P(III) kommt es hier zur Redox-Reaktion, wo es dort im wesentlichen bei einer Donor/Acceptor-Beziehung bleibt.



M = Metall-
äquivalent

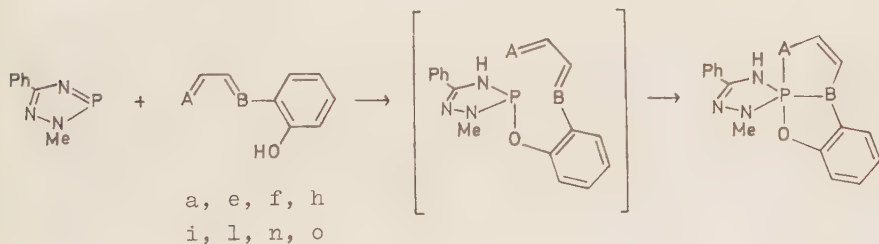
6. Die -N=N-C=N-Gruppierung in (h)-(j) ist in der Reihe der oxidativ an den Phosphinphosphor addierbaren Hetero-1.3-diene neu. In (h) und (i) kann dabei auch eine heteroaromatische Doppelbindung in das Diensystem miteinbezogen werden. Eine benzenische Doppelbindung bei (p) gibt dagegen erwartungsgemäß eine solche Reaktion nicht mehr. Alle bisher an P(III) addierten Hetero-1.3-diene sind in Abschnitt F zusammengestellt.

7. Die Umsetzung von Zimtaldehyd-o-hydroxyanilen (n,o) mit Bis-(amino)chlorphosphinen führt zunächst wie mit anderen Chlorphosphinen auch zu 3H-Azaphospholo-benzooxazaphospholen. Im Gegensatz zu den aryl-, alkyl- oder alkoxy-substituierten Verbindungen lagern die amino-substituierten in die prototrope 1H-Form um. Als Ursache dieser Umlagerung bietet sich die bei der Aminosubstitution besonders ungünstige ekliptische Anordnung in der 3H-Form an.



Erweiterung des Synthesepinzips

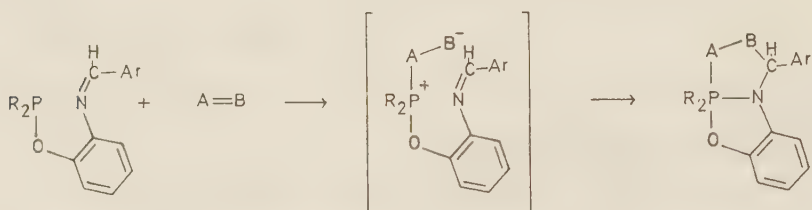
Tricyclische Phosphorane entstehen bei einer kombinierten 1.1- und 1.2-Addition von Heterodienyl-phenolen an ein δ^2 Triazaphosphol. Der damit verbundene Sprung in der Phosphorkoordination von 2 nach 5 ist sonst nur noch von zwei weiteren Beispielen her bekannt.



Die ^{31}P -NMR-spektroskopisch gefundene Additionsreihenfolge — 1.2-Addition des Phenols an (P=N) vor der [4+1]-Cycloaddition — ist angesichts der geringen Neigung der δ^2 Triazaphosphole zu 1.1-Additionen durchaus erwartet.

Doppelringschluß-Addition als Abwandlung des Syntheseprinzips

Bei der Addition elektronenarmer Mehrfachbindungssysteme an das Substitutionsprodukt bei (p) (vgl. Punkt 4) werden gleichzeitig zwei Fünfringe geschlossen, wobei wiederum Bicyclooctanphosphorane entstehen.



R = OMe, OPh

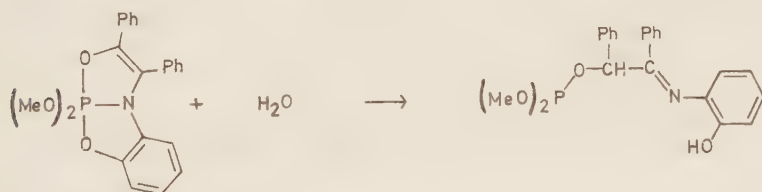
A = B : $R'-C\equiv C-CO_2Me$, (R'=H, CO₂Me)
 $(CN)_2C=C(CN)_2$
 $ArHC=C(COR')_2$, (R'=Me, OMe)
 $R'O_2C-N=N-CO_2R'$, (R'=Et, CH₂Ph)

Unsymmetrische (A=B)-Systeme addieren sich mit ihrem elektrophilen Ende an den Phosphor. Dies deutet auf einen Reaktionsablauf hin, in dem der Phosphor zunächst nucleophil an (A=B) angreift. Die so entstehende 1,3-dipolare Zwischenstufe reagiert dann intramolekular in einer [3+2]Cycloaddition ab.

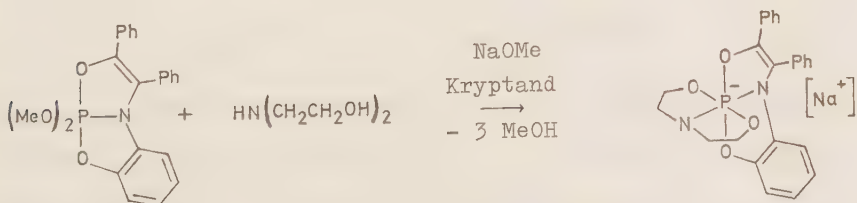
Additionen zweier (A=B)-Systeme an den δ^3 Phosphor zu monocyclischen Phosphoranen waren bislang auf Carbonyl- und Thiocarbonylverbindungen beschränkt. In dieser im zweiten Additionsschritt intramolekularen Variante gelangen sie erstmals auch mit Acetylenen, Olefinen und Azoverbindungen. In Abschnitt F sind alle bisher bekannten Zweifachadditionen an P(III) zusammengestellt.

Reaktionen

1. Die Hydrolyse eines Oxazaphospholo-benzooxazaphosphols führt unter Öffnung beider Fünfringe und Protonenwanderung zum Phosphorsäureester des Benzoin-o-hydroxyanils. Analog reagiert ein Oxazaphospholo-oxadiazaphosphol. Auch bei ihm bleibt ausschließlich die PO-Bindung des Oxazaphospholrings erhalten.



2. Nucleophile Substitutionen am Phosphor verlaufen unter Erhaltung des Bicyclooctangerüsts. Dimethylamino-Substituenten werden durch Methanol oder Phenol vollständig, Methoxy-Substituenten durch Benzylalkohol zu einem Gleichgewichtsgemisch ausgetauscht. Ein vollständiger Austausch gelingt mit Diäthanolamin; in Gegenwart von Natriummethylat entsteht dabei durch zusätzliche Koordination des Stickstoffs ein tetracyclisches σ^6 Phosphat-ion.



3. Im Falle des Brenzkatechin- bzw. 1.2-Glykol-Derivats der Oxazaphospholobenzoxazaphosphole gelingt auch die Addition anionischer Einzelliganden. Es werden dabei tricyclische δ^6 Phosphationen gebildet.



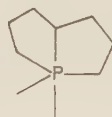
MX: KF, NaOMe, NaOC₆H₄(4-Me), KO₂CCH₃, KNC₄H₄, KCN

Molekülstruktur in Lösung

Aufgrund ihres relativ kleinen Ringinnenwinkels am Phosphor ($\sim 90^\circ$) sind Fünfringe in der trigonalen Bipyramide fast ausnahmslos axial-äquatorial angesetzt. Für das aus zwei kondensierten Fünfringen bestehende Bicyclo[3.3.0]octansystem ergeben sich daraus zwei Anordnungsmöglichkeiten:



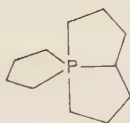
(A) meridional



(B) facial

In Lösung liegen die meisten der bicyclischen Verbindungen in der meridionalen Alternative (A) vor. Nur wenn diese gegen die 'Polaritätsregel' verstößt, wird die faciale Form (B) gefunden oder ein Pseudorotationsgleichgewicht zwischen (A) und (B).

Bei den tricyclischen Verbindungen erlaubt nur die faciale Bicyclusanordnung (B') die axial-äquatoriale Lage aller Ringe.



(A')

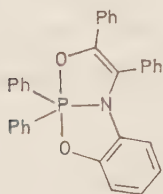


(B')

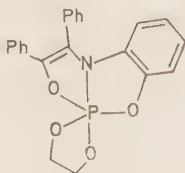
In Lösung liegen die tricyclischen Verbindungen in dieser Form vor, wenn dem nicht die 'Polaritätsregel' entgegensteht. Ist dies aber der Fall, so wird ein Pseudorotationsgleichgewicht zwischen (A') und (B') gefunden, an dem in einem Teil der Fälle auch noch Strukturalternativen mit rechtwinklig geknicktem Bicyclus beteiligt sind.

Molekülstruktur im Kristall

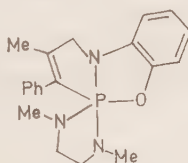
Die Röntgenstrukturanalysen an zwei der Oxazaphospholo-benzooxazaphosphole ergeben, daß im bicyclischen Fall (1) weitgehend die meridionale Alternative (A), im tricyclischen (2) weitgehend die faciale (B') verwirklicht ist. Die Abweichungen bei 1 und 2 von der Idealgeometrie betreffen die Parameter so einheitlich, daß sich z.B. alle Winkel am Phosphor bei 1 als beginnender Übergang von (A) nach (B), bei 2 von (B') nach (A') darstellen lassen.



1



2



3

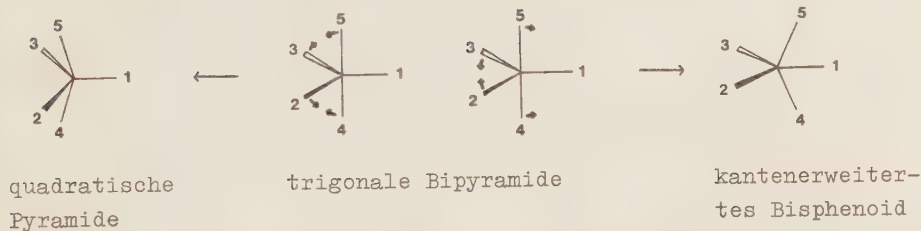
Beim 1H-Azaphospholo-benzooxazaphosphol (3) ist die faciale Alternative (B') noch besser verwirklicht als bei 2. Dies wird auf die bei 3 fehlende, bei 2 noch vorhandene Begünstigung von (A') durch die 'Polaritätsregel' zurückgeführt.

Allgemeiner Strukturüberblick

In Abschnitt G 3.4 bietet diese Arbeit eine Zusammenstellung aller bislang bekannten Phosphoranstrukturen und ihrer Bindungswinkel am Phosphor. Dabei zeigt sich, daß nur in zwei Fällen eine exakt trigonal-bipyramidale Ligandenanordnung am Phosphor vorliegt. Bei etwa der Hälfte der bekannten Fälle - darunter alle Spirophosphorane und auch die Beispiele 1 und 2 - wird eine Struktur gefunden, die einen Übergang von einer trigonal-bipyramidalen Anordnung zu einer quadratisch-pyramidalen darstellt. Alle übrigen Fälle zeigen eine Struktur, bei der die fünf Phosphorliganden ein kantenerweitertes Bisphenoid bilden. Wie die quadratisch-pyramidale läßt sich auch diese bislang noch nicht diskutierte Anordnung von einer trigonalen Bipyramide ableiten. Während dort die TBP-Achse im Sinne einer Berry-Pseudorotation in den Winkel (2-3) geknickt ist und diesen dadurch aufweitet, ist sie hier auf den äquatorialen Liganden (1) hingeknickt. Der gegenüberliegende Winkel (2-3) wird dadurch entlastet und geht zurück. Diese bislang nicht diskutierte Verzerrung der TBP ist der Berry-Pseudorotation entgegengerichtet und wird vor allem bei Vierringphosphoranen gefunden.

'BPR-Verzerrung'

'anti-BPR-Verzerrung'



Die Abweichungen der Phosphoranstrukturen von der TBP-Geometrie wird in einem Diagramm der beiden Winkel (2-3) und (4-5) dargestellt.

J Literaturverzeichnis

1. E.L. Muetterties und R.A. Schunn, Quart.Rev.Chem.Soc. 20, 245[1966]; J.S. Wood, Progr.Inorg.Chem. 16,227[1972]
2. D. Bernard und R. Burgada, L'Actualité Chimique, Oct.1975,8; R. Wolf, La Recherche 60,819[1975]
3. R.J. Gillespie, Molecular Geometry, van Nostrand Reinhold Company, London 1972; Angew.Chem. 79,885[1967]
4. D.B. Denney und H.M. Relles, J.Am.Chem.Soc. 86,3897[1964]; D.B. Denney, D.Z. Denney und Chi-Fei Ling, J.Am.Chem.Soc. 98,6755[1976]
5. D. Hass, Z.Anorg.Allg.Chem. 335,297[1965]
6. A. Maillard, A. DeLuzarche, J.-C. Maire und L. Havas, Bull.Soc.Chim.Fr.,1965,2962
7. F.A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1968
8. T. Katz und W. Turnblom, J.Am.Chem.Soc. 95,4292[1973]
9. H. Schmidbaur, H. Stühler und W. Buchner, Chem.Ber. 106, 1238[1973]
10. H. Schmidbaur und P. Holl, Chem.Ber. 109,3151[1976]
11. W.G. Bentrude, W.D. Johnson und W.A. Khan, J.Am.Chem.Soc. 94,3058[1972]
12. L. Kolditz und K. Lehmann, Z.Chem. 7,356[1967]
13. M. Eisenhut und R. Schmutzler, Chem.Comm. 1971,1452
14. R. Anschütz und W.O. Emery, Liebigs Ann.Chem. 252,105[1889]
15. F. Ramirez, A.J. Bigler und C.P. Smith, Tetrahedron 24, 5041[1968]
16. A. Schmidpeter und C. Weingand, unveröffentlicht
17. H. Nöth und H.J. Vetter, Chem.Ber. 94,1505[1961] und Chem. Ber. 96,1109[1963]
18. H.P. Latscha, Z.Anorg.Allg.Chem. 346,116[1966]
19. H. Ulrich und A.A.R. Sayigh, Angew.Chem. 76,647[1964]
20. A. Schmidpeter und H. Tautz, unveröffentlicht
21. F. Ramirez, A.V. Patwardhan, H.J. Kugler und C.P. Smith, J.Am.Chem.Soc. 89,6276[1967]
22. F. Ramirez, A.V. Patwardhan, H.J. Kugler und C.P. Smith, Tetrahedron 24,2275[1968]
23. V.A. Gilyarov, R.V. Kudryavtsev und M.I. Kabachnik, J.Gen. Chem. USSR 36,722[1966]
24. W. Zeiß, unveröffentlicht
25. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie Band 12/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1964

26. S.A. Terent'eva, M.A. Pudovik, A.N. Pudovik und Kh.E. Kharlampidi, J.Gen.Chem. USSR 45,2515[1975]
27. H. Germa, M. Sanchez, R. Burgada und R. Wolf, Bull.Soc. Chim. France 1970,612
28. F. Ramirez, Acc.Chem.Res. 1,168[1968]
29. B.C. Chang, W.E. Conrad, D.B. Denney, D.Z. Denney, R. Edelmann, R. Powell und D.W. White, J.Am.Chem.Soc. 92,4004[1971]
30. D.B. Denney, D.Z. Denney, B.C. Chang und K.L. Marsi, J.Am.Chem.Soc. 91,5243[1969]
31. D.B. Denney, D.Z. Denney, C.D. Hall und K.L. Marsi, J.Am.Chem.Soc. 94,245[1972]
32. R.K. Oram und S. Trippett, J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1, 1973,1300
33. G. Aksnes und K. Bergesen, Acta Chem.Scand. 19,931[1965], 20,2508[1966] und 21,745[1967]
34. F.H. Westheimer, Acc.Chem.Res. 1,70[1968]; J. Kumamoto, J.R. Cox, Jr. und F.H. Westheimer, J.Am.Chem.Soc. 78,4858[1956]
35. B.D. Cuddy, J. Charles, F. Murray und B.J. Walker, Tetrahedron.Lett. 1971,2397
36. K.E. Debruin, G. Zon, K. Naumann und K. Mislow, J.Am.Chem.Soc. 91,7027[1969]
37. M. Becke-Goehring, H.J. Wald und H. Weber, Naturwiss. 55 491[1968]; M. Becke-Goehring und H.J. Wald, Z.Anorg.Allg.Chem. 371,88[1969]; M. Becke-Goehring und H. Weber, Z.Anorg.Allg.Chem. 365,185[1969]
38. F. Ramirez, Bull.Soc.Chim.Fr. 1970,3491
39. A. Schmidpeter und J. Luber, Phosphorus 5,55[1974]
40. N.J. De'Ath, D.B. Denney, D.Z. Denney und Y.F. Hsu, J.Am.Chem.Soc. 98,768[1976]
41. J.C. Martin und R.J. Arhart, J.Am.Chem.Soc. 93,2341[1971]
42. J.C. Martin und E.F. Perozzi, J.Am.Chem.Soc. 96,3155[1974] und Science 191,154[1976]
43. G.W. Astrologes und J.C. Martin, J.Am.Chem.Soc. 97,6909[1975]
44. J.I. Darragh und D.W.A. Sharp, Angew.Chem. 82,45[1970]
45. M.Allan, A.F. Janzen und C.J. Willis, Can.J.Chem. 46,3671[1968]
46. P.B.D. de la Mare, J.G. Tillet und H.F. van Woerden, J.Chem.Soc. 1962,4888
47. E.T. Kaiser, I.R. Katz und T.F. Wulfers, J.Am.Chem.Soc. 87, 3781[1965]
48. F. Klanberg und E.L. Muetterties, Inorg.Chem. 7,155[1968]
49. K. Behrends und G. Kiel, Naturwiss. 54,537[1967]
50. I.R. Beattie und G.A. Ozin, J.Chem.Soc. A 1970,370

51. C.L. Frye, G.A. Vincent und F.A. Finzel, J.Am.Chem.Soc. 93,6805[1971]
52. C.L. Frye, J.Am.Chem.Soc. 86,3170[1964]; F.P. Boer, J.J. Flynn und J.W. Turley, J.Am.Chem.Soc. 90,6973[1968]
53. J.J. Daly und F. Sanz, J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1974,2052
54. J.Y. Corey, J.Am.Chem.Soc. 85,4034[1963]
55. L.H. Sommer, O.F. Bennett, P.G. Campbell und D.R. Weynenberg, J.Am.Chem.Soc. 79,3295[1957]
56. D. Houalla, J.F. Brazier, M. Sanchez und R. Wolf, Tetrahedron Lett. 1972,2969
57. D. Hellwinkel und W. Krapp, Angew.Chem. 86,524[1974]
58. D.D. Swank, C.N. Caughlan, F. Ramirez und J.F. Pilot, J.Am.Chem.Soc. 93,5236[1971]
59. M.I. Kabachnik, V.A. Gilyarov, N.A. Tikhonina, A.E. Kalinin, V.G. Andrianov, Y.T. Struchkov und G.I. Timofeeva, Phosphorus 5,65[1974]
60. W.B. McCormack, U.S.-Patent 2 663 736 [1953]; Übersichtsartikel in L.D. Quin, '1.4-Cycloaddition Reactions', Academic Press, New York, London 1967, S. 47 ff
61. R.J. Gillespie, Inorg.Chem. 5,1634[1966]
62. P.C. Van der Doorn und R.S. Drago, J.Am.Chem.Soc. 88,3255 [1966]
63. P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E.A. Tsolis und I. Ugi, Angew.Chem. 83,691[1971]
64. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie Band 12/1 S. 208 ff, 335; Band 12/2, S. 53 ff, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1964
65. D.J. Peterson, J.Organomet.Chem. 8,199[1967]
66. V. Mark, C. Dungan, M. Crutchfield und J.R. Van Wazer, Topics in Phosphorus Chemistry, M. Grayson und E.J. Griffith ed., Band 5, Seite 227, Wiley, New York 1967
67. D. Bernard und R. Burgada, C.R.Acad.Sci. 272,2077[1971]
68. W. Oppolzer, Angew.Chem. 89,10[1977]
69. D.W.A. Sharp, J.Chem.Soc. A, 1970,914
70. R.S. Berry, J.Chem.Phys. 32,933[1960]
71. W. ZeiB, Angew.Chem. 88,582[1976]
72. T. Kawashima und N. Inamoto, Bull.Chem.Soc.Jpn. 49,1924[1976]
73. G. Bulloch, R. Keat und D.G. Thompson, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1977,99
74. W. ZeiB und J. Weis, Z.Naturforsch. 32b,116[1977]
75. J. Luber, Dissertation Universität München 1974

76. B. Chiswell, F. Lions und M.L. Tomlinson, Inorg.Chem. 2, 492[1964]
77. H. Specker und H. Gawrosch, Chem.Ber. 75,1338[1942]
A. Albert und G.B. Barlin, J.Chem.Soc. 1959,2384
78. S.J. Angyal und C.L. Angyal, J.Chem.Soc. 1952,1461
79. A.R. Katritzky und J.M. Lagowski, Heterocyclic Chemistry, London, Methuen 1960; New York, Wiley
80. A.E. Tschitschibabin, R.A. Konowalowa und A.A. Konovalova, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 54,814[1921]; E.A. Steck und G.W. Ewing, J.Am.Chem.Soc. 70,3397[1948]
81. A. Schmidpeter und Th. v. Griegern, unveröffentlicht
82. J. Markert und E. Fahr, Tetrahedron Lett. 1967,4337
83. R.J. Abraham und W.A. Thomas, J.Chem.Soc. B, 1966,127
84. R. Dahlbom, S. Gronowitz und B. Mathiasson, Acta Chem. Scand. 17,2479[1963]
85. H.A.E. Aly, J.H. Barlow, D.R. Russell, D.J.H. Smith, M. Swindles und S. Trippett, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1976,449
86. M. Eisenhut und R. Schmutzler, Chem.Comm. 1971,1452
87. R.F. Hudson und C. Brown, Acc.Chem.Res. 5,204[1972]
88. G.O. Doak und R. Schmutzler, Chem.Comm. 1970,476
89. N.J. De'Ath, D.Z. Denney, D.B. Denney und C.D. Hall, Phosphorus 3,205[1974]
90. J.I.G. Cadogan, D.S.B. Grace und B.S. Tait, J.Chem.Soc. Perkin Trans, I, 1975,2386
91. D.G. Gorenstein und F.H. Westheimer, J.Am.Chem.Soc. 92 634[1970]
92. A. Schmidpeter, J. Luber, D. Schomburg und W.S. Sheldrick, Chem.Ber. 109,3581[1976]
93. N.I. Shetsov-Shilovskii, N.P. Ignatova, R.G. Bobkova, V.Ya. Manyukhina und N.N. Melnikov, J.Gen.Chem. USSR 42,1932[1972]
94. Y. Charbonnel und J. Barrans, Tetrahedron 32,2039[1976]
95. E. Niecke und W. Flick, Angew.Chem. 85,586[1973];
E. Niecke und W. Bitter, Chem.Ber. 109,415[1976]
96. K. Dimroth, Fortschr.chem.Forsch. 38,1[1973]
97. Y. Charbonnel und J. Barrans, C.R.Acad.Sci. 278,355[1974]
98. F. Ramirez, Synthesis 2,90[1974]
99. F. Ramirez, K. Tasaka und R. Hershberg, Phosphorus 2,41[1972]
100. F. Ramirez, K. Tasaka, N.B. Desai und C.P. Smith, J.Am. Chem.Soc. 90,751[1968]; F. Ramirez, G.V. Loewengart, E.A. Tsolis und K. Tasaka, J.Am.Chem.Soc. 94,3531[1972]
101. D. Bernard und R. Burgada, C.R.Acad.Sci. 279,883[1974]
102. A. Schmidpeter, Th. v. Griegern und K. Blanck, Z.Naturforsch. 31b,1058[1976]

103. F. Ramirez, V.A.V. Prasad und J.F. Marecek, J.Am.Chem.Soc. 96,7269[1974]
104. B.C. Chang, D.B. Denney, R.L. Powell und D.W. White, Chem.Comm. 1971,1070
105. R. Burgada, Bull.Soc.Chim.Fr., 1974,407
106. F. Ramirez, C.P. Smith, J.F. Pilot und A.S. Gulati, J.Org.Chem. 33,3787[1968]
107. M. Wieber und W.R. Hoos, Tetrahedron Lett. 1969,4693
108. M.I. Kabachnik, V.A. Gilyarov und R.V. Kudryavtsev, Tetrahedron Lett. 1965,2691
109. G. Becker, Z.Anorg.Allg.Chem. 423,242[1976]
110. D. Weber und E. Fluck, Z.Anorg.Allg.Chem. 424,103[1976]
111. A. Schmidpeter und F. Zwaschka, Angew.Chem. 89,747[1977]
112. E. Fluck, H. Gross, H. Binder und J. Gloede, Z.Naturforsch. 21b,1125[1968]
113. A. Schmidpeter und K. Schumann, Z.Naturforsch. 25b,1364[1970]
114. A. Munoz, G. Gence, M. Koenig und R. Wolf, C.R.Acad.Sci. 280C,395[1975]
115. G.M. Kosolapoff und L. Maier, Organic Phosphorus Compounds Vol. 3, J. Wiley, New York, London, Sydney, Toronto, 1972
116. F. Ramirez, M. Nagabushanam und C.P. Smith, Tetrahedron 24,1785[1968]
117. B.D. Bartlett, A.L. Baumstark, M.E. Landis, J.Am.Chem.Soc. 95,6486[1973]
118. N.J. De'Ath und D.B. Denney, J.C.S.Chem.Comm. 1972,395
119. M.E. Brennan, Chem.Comm. 1970,956
120. A.P. Schaap, J.Org.Chem. 40,1185[1975]
121. F. Ramirez, Pure u. Appl.Chem. 2,337[1964]; Bull.Soc.Chim.Fr. 1966,2443
122. B.A. Arbusov, N.A. Polezhaeva, V.S. Vinogradova und Y.Y. Samitov, Bull.Acad.Sci USSR, 1967,1543;
B.A. Arbusov, N.A. Polezhaeva und V.S. Vinogradova, Bull.Acad.Sci USSR, 1968,2391
123. W.C. Hamilton, J.S. Ricci, Jr., F. Ramirez, L. Kramer und P. Stern, J.Am.Chem.Soc. 95,6335[1973]
124. M.M. Sidky und M.F. Zayed, Tetrahedron Lett. 1971,2313
125. K. Burger, J. Fehn und E. Moll, Chem.Ber. 104,1826[1971]
126. H.L. Carrell, H.M. Berman, J.S. Ricci, Jr., W.C. Hamilton, F. Ramirez, J.F. Marecek, L. Kramer und I. Ugi, J.Am.Chem. Soc. 97,38[1975]
127. E.E. Borisova, R.D. Gareev, T.A. Zyablikova und I.M. Shermergorn, J.Gem.Chem. USSR 45,224[1975]
128. G. Buono und G. Pfeiffer, Tetrahedron Lett. 1972,149

129. T. Saegusa und S. Kobayashi, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1976,443
130. B.A. Arbusov, N.A. Polezhaeva und A.A. Smirnova, Bull. Acad.Sci, USSR 24,1548[1975]
131. A.A. Petrov, N.A. Razumova und A.K. Vosneszenskaya, J.Gen.Chem. USSR 34,3558[1964]
132. N.A. Razumova, A.A. Petrov, A.K. Vosneszenskaya und K.I. Novitskii, J.Gen.Chem., USSR 36,255[1966]
133. Zh.L. Evtikhov, N.A. Razumova und A.A. Petrov, J.Gen.Chem., USSR 41,471[1971]; F.V. Bagrov, N.A. Razumova und A.A. Petrov, J.Gen.Chem. USSR 42,782[1972]
134. D.B. Denney, D.Z. Denney und Y.F. Hsu, Phosphorus 4,217[1974]
135. Y. Ogata und M. Yamashita, Tetrahedron 27,2725,3395[1971] und J.Org.Chem. 36,2584[1971]
136. G. Boeckstein, V.G. Voncken, F.H.J.M. Jansen und H.M. Buck, Rec.Trav.chim.Pays-Bas 93,69[1974]
137. F. Ramirez, A.V. Patwardhan und S.R. Heller, J.Am.Chem.Soc. 86,514[1964]
138. E. Gaydou, G. Pfeiffer und A. Guillemonat, Tetrahedron Lett. 1971,239
139. D.J. Scharf, J.Org.Chem. 41,28[1976]
140. A.N. Pudovik, E.S. Batyeva, E.N. Ofitserova, O.G. Sinyashin und N.V. Ivasyuk, Izv.Akad.Nauk, USSR 5,1177[1977]
141. R.A. Abramovitch und S.R. Challand, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1972,1160
142. D.C. Garwood, M.R. Jones und D.J. Cram, J.Am.Chem.Soc. 95,1925[1973]
143. A. Schmidpeter und W. ZeiB, Angew.Chem. 83,398[1971]
144. E. Duff, S. Trippett und P.J. Whittle, J.Chem.Soc. Perkin I 1973,972
145. A. Schmidpeter und J. Groß, unveröffentlicht
146. M. Becke-Goehring und M.R. Wolf, Naturwissenschaften 55,543[1968]; Z.Anorg.Allg.Chem. 373,245[1970]
147. A.M. Pinchuk, I.M. Kosinskaya und V.I. Shevchenko, J.Gen.Chem. USSR, 42,520[1972]
148. W. ZeiB, Dissertation Universität München 1972
149. J.A. Miller und D. Stewart, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1977,156
150. J.C. Clardy, D.S. Milbrath, J.P. Springer und J.G. Verkade, J.Am.Chem.Soc. 98,623[1976]
151. J.E. Richman, Tetrahedron Lett. 1977,559
152. B.S. Campbell, N.J. De'Ath, D.B. Denney, D.Z. Denney, I.S. Kipnis und T.B. Min, J.Am.Chem.Soc. 98,2924[1976]
153. H.W. Roesky und O.Petersen, Angew.Chem. 85,413[1973]
154. J. Zemmann, Z.Anorg.Allg.Chem. 324,241[1963]

155. R. Hoffmann, J.M. Howell und E.L. Muetterties, J.Am.Chem. Soc. 94,3047[1972]
156. R.E. Rundle, Rec.Chem.Progr. 23,195[1962]; J.Am.Chem.Soc. 85,112[1963]
157. M.J.C. Hewson, S.C. Peake und R. Schmutzler, Chem.Comm. 1968,662; J.Chem.Soc.A, 1970,1049
158. S. Trippett, Phosphorus and Sulfur 1,89[1976]
159. A.J. Ashe und R.L. Kuczkowski, J.Mol.Spectr. 42,457[1972], 57,428[1975]
160. H.W.W. Ehrlich, Acta Crystallogr. 13,946[1960]
161. P. Friedrich, G. Huttner, J. Iuber und A. Schmidpeter, Chem.Ber. im Druck
162. V.G. Andrianov, Yu.T. Struchkov, N.I. Shetsov-Shiovskii, N.P. Ignatova, R.G. Bobkova und N.N. Melnikow, Dokl.Akad. Nauk, USSR 211,1101[1973]
163. J.H. Barlow, S.A. Bone, D.R. Russel und S. Trippett, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1976,1031
164. S.A. Bone, S. Trippett und P.J. Whittle, J.Chem.Soc. Perkin Trans.I 1977,80
165. E.L.Muetterties, W. Mahler und R. Schmutzler, Inorg.Chem. 2,613[1963]
166. N.J. De'Ath, D.Z. Denney und D.B. Denney, Chem.Comm.1972,272
167. W.C. Hamilton, S.J. La Placa, F. Ramirez und C.P. Smith, J.Am.Chem.Soc. 89,2268[1967]; R.D. Spratley, W.C. Hamilton und J. Ladell, J.Am.Chem.Soc. 89,2272[1967]
168. R.R. Holmes und J.A. Deiters, J.Am.Chem.Soc. 99,3318[1977]
169. K.W. Hansen und L.S. Bartell, Inorg.Chem. 4,1775-1777[1965]
170. P.J. Wheatley, J.Chem.Soc. 1964,2206
171. R. Sarma, F. Ramirez, B. McKeever, J.F. Marecek und S. Lee, J.Am.Chem.Soc. 98,581[1976]
172. W.S. Sheldrick, Acta Crystallogr. B 31,1176[1975]
173. W.S. Sheldrick, J.Chem.Soc.Dalton Trans. 1973,2301
174. S. Trippett, pers. Mitteilung
175. J.I.G. Cadogan, R.O. Gould, S.E.B. Gould, P.A. Sadler, S.J. Swire und B.S. Tait, J.Chem.Soc. Perkin Trans. 1, 1975,2392
176. M. Ul-Haque, C.N. Caughlan, F. Ramirez, J.F. Pilot und C.P. Smith, J.Am.Chem.Soc. 93,5229[1971]
177. G. Chioccola und J. Daly, J.Chem.Soc. A, 1968,568
178. A. Almenningen, B. Andersen und E.E. Astrup, Acta Chem. Scand. 23,2179[1969]
179. M. Fild, W.S. Sheldrick und T. Stankiewicz, Z.Anorg.Allg. Chem. 415,43[1975]

180. J.W. Cox und E.R. Corey, Chem.Comm. 1967,123
181. W.S. Sheldrick und M.J.C. Hewson, Acta Crystallogr. B 31, 1209[1975]
182. R.K. Harris, M.I.M. Wazeer, O. Schlak, R. Schmutzler und W.S. Sheldrick, J.Chem.Soc.Dalton Trans. 1977,517
183. L.G. Hoard und R.A. Jacobsen, J.Chem.Soc. A, 1966,1203
184. J. Weiss und G. Hartmann, Z.Anorg.Allg.Chem. 351,152[1967]
185. H. Wunderlich, D. Mootz, R. Schmutzler und M. Wieber, Z.Naturforsch. 29b,32[1974]
186. R.K. Brown und R.R. Holmes, Inorg.Chem. 16,2295[1977]
187. R. Sarma, F. Ramirez und J.F. Marecek, J.Org.Chem. 41 473[1976]
188. R.K. Brown und R.R. Holmes, J.Am.Chem.Soc. 99,3326[1977]
189. M. Eisenhut, R. Schmutzler und W.S. Sheldrick, J.Chem.Soc. Chem.Comm. 1973,144; W.S. Sheldrick, Habilitationsschrift, Braunschweig 1975
190. P. Narayanan, H.M. Berman, F. Ramirez, J.F. Marecek, Y.F. Chen und V.A.V. Prasad, J.Am.Chem.Soc. 99,3336[1977]
191. J.R. Devillers und R.R. Holmes, J.Am.Chem.Soc. 99,3332[1977]
192. J.I.G. Cadogan, R.O. Gould und N.J. Tweddle, J.Chem.Soc. Chem.Comm 1975,773
193. E. Duff, D.R. Russel und S. Trippett, Phosphorus 4,203[1974]
194. M.G. Newton, J.E. Collier und R. Wolf, J.Am.Chem.Soc. 96, 6888[1974]
195. D. Hellwinkel, W. Krapp, D. Schomburg und W.S. Sheldrick, Z.Naturforsch. 31b,948[1976]
196. J.A. Howard, D.R. Russell und S. Trippett, J.Chem.Soc.Chem. Comm. 1973,856
197. J.A. Gibson, G.-V. Rösenthaller und D. Schomburg, Chem. Ber. 110,1887[1977]
198. A. Schmidpeter, Th. v. Criegern, D. Schomburg und W.S. Sheldrick, unveröffentlicht
199. W.C. Hamilton, J.S. Ricci, Jr., F. Ramirez, L. Kramer und P. Stern, J.Am.Chem.Soc. 95,6335[1973]
200. H.L. Carrell, H.M. Berman, J.S. Ricci, Jr., W.C. Hamilton, F. Ramirez, J.F. Marecek, L. Kramer und I. Ugi, J.Am.Chem. Soc. 97,38[1975]
201. K. Moedritzer, L. Maier und L.C.D. Groenweghe, J.Chem.Engl. Data 7,307[1962]
202. A.B. Burg und P.J. Slota, J.Am.Chem.Soc. 80,1108[1958]
203. J.P. Forsmann und D.Lipkin, J.Am.Chem.Soc. 75,3145[1953]
204. H.J. Lucas, F.W. Mitchell, Jr. und C.N. Scully, J.Am.Chem. Soc. 72,5491[1950]

- 205. L. Anschütz, W. Broeker, R. Neher und A. Ohnheiser, Chem. Ber. 76,218[1943]
- 206. O.J. Scherer und M. Schmidt, Angew.Chem. 76,787[1964]
- 207. A. Michaelis und G. Schroeter, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 27, 490[1894]
- 208. P. Pfeiffer und H. Krebs, J.Prakt.Chem. [2] 155,108[1940]
- 209. O. Diels, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 35,351[1902]
- 210. W. Borsche und K.A. Ockinga, Liebigs Ann.Chem. 340,108[1905]
- 211. B.I. Buzykin und L.P. Syssoeva, Zh.Org.Khim. 10,2200[1974]
- 212. H. Bablich und St. v. Kostanecki, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 29,233 [1896]
- 213. E. Knoevenagel und R. Arnot, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 37,4499[1904]
- 214. W. Borsche und A. Geyer, Liebigs Ann.Chem. 393,40[1912]
- 215. E. Haegeler, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 25,2756[1892]
- 216. F.G. Pope, J.Chem.Soc. 93,534[1908]
- 217. E.P. Kohler und S.F. Darling, J.Am.Chem.Soc. 52,424[1930]
- 218. S. Ruhemann, J.Chem.Soc. 83,1374[1903]
- 219. G.O. Doak und R. Schmutzler, J.Chem.Soc. A, 1971,1295
- 220. C. Malavaud und J. Barrans, Tetrahedron Lett. 1975,3077
- 221. S.A. Bone, S. Trippett und P.J. Whittle, J.Chem.Soc.Perkin Trans. 1,1976,437
- 222. H. Schmidbaur, P. Holl und F.H. Köhler, Angew.Chem. 89,748 [1977]
- 223. M.C. Silox Yoder und J.J. Zuckermann, Inorg.Chem. 6,163[1967]

Bisherige Veröffentlichungen

1. A. Schmidpeter und J.H. Weinmaier, Angew.Chem. 87,517[1975]
Synthese von Oxazaphospholino-benzooxazaphospholinen und
-oxadiazaphospholinen-Verbindungen mit pentakoordiniertem
Phosphor als Brückenkopf eines Bicyclo[3.3.0]octan-Gerüsts
2. W.S. Sheldrick, A. Schmidpeter und J.H. Weinmaier,
Angew.Chem. 87,519[1975]
Verzerrung der trigonal-bipyramidalen Ligandenanordnung
in Bicyclopheosphoranen - Struktur von 2.3.8.8 Tetraphenyl -
[1.3.2 λ^5]oxazaphospholine[2.3-b]benzo[d][1.3.2 λ^5]oxazaphos-
pholin
3. A. Schmidpeter, D. Schomburg, W.S. Sheldrick und J.H.
Weinmaier, Angew.Chem. 88,851[1976]
Ein tricyclisches Phosphoran mit axialer Anellierung
4. A. Schmidpeter, J.H. Weinmaier und E. Glaser,
Angew.Chem. 89,558[1977]
Doppelringschluß-Additionen an o-(Methylenamino)phenylphos-
phite
5. A. Schmidpeter, M. Junius, J.H. Weinmaier, J. Barrans und
Y. Charbonnel, Z.Naturforsch. 32b,841[1977]
Kombinierte 3.3- und 3.4-Addition an ein 1.2.4.3 λ^5 -Triaza-
phosphol zu Tricyclopheosphoranen
6. A. Schmidpeter und J.H. Weinmaier, Angew.Chem., im Druck
Intramolekulare oxidative Azopyridin-Addition an P(III)
7. A. Schmidpeter und J.H. Weinmaier, Chem.Ber., im Druck
Zur Struktur und Reaktivität bi- und tricyclischer Phos-
phorane: [1.3.2 λ^5]Oxazaphospholo[2.3-b][1.3.2 λ^5]benzooxa-
zaphosphole

Lebenslauf

Josef Helmut Weinmaier

geboren am 20. Januar 1948 in Mühldorf

Eltern: Josef Weinmaier

Barbara Weinmaier, geb. Winterer

1954 - 1958	Volksschule in Mühldorf
1958 - 1967	Ruperti-Gymnasium in Mühldorf
Juli 1967	Abitur
Okt. 1967 -	Ableistung des Grundwehrdienstes
März 1969	
1969 - 1973	Chemiestudium an der Ludwig- Maximilians-Universität München
Mai 1971	Diplom-Vorprüfung
Juli 1973	Diplom-Hauptprüfung
Okt. 1973 -	Anfertigung der Diplomarbeit
April 1974	
April 1974 -	Anfertigung der Doktorarbeit
Jan. 1977	
seit Nov. 1976	Verwalter einer wissenschaftlichen Assi- stentenstelle an der Universität München

